



**Caractérisations structurales et optiques  
d'ultraphosphates de terres rares  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln}=\text{La}$ , Gd  
et Y) synthétisés par la voie solide et par le procédé  
sol-gel**

Aïcha Mbarek

► **To cite this version:**

Aïcha Mbarek. Caractérisations structurales et optiques d'ultraphosphates de terres rares  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln}=\text{La}$ , Gd et Y) synthétisés par la voie solide et par le procédé sol-gel. Matériaux. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2009. Français. NNT : 2009CLF21928 . tel-00725579

**HAL Id: tel-00725579**

**<https://theses.hal.science/tel-00725579>**

Submitted on 27 Aug 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'Ordre: D.U. 1928

**UNIVERSITE BLAISE PASCAL – CLERMONT-FERRAND II**

U.F.R. Sciences et Technologies

**UNIVERSITE DE SFAX – TUNISIE**

Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES**

N° 607

## **Thèse en cotutelle**

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITE**

Spécialité: Chimie, Science des Matériaux

Par

**Aïcha MBAREK**

Ingénieur en Génie des Matériaux diplômée de L'ENIS

## **Caractérisations structurales et optiques d'ultraphosphates de terres rares $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ (Ln = La, Gd et Y) synthétisés par la voie solide et par le procédé sol-gel**

Soutenue publiquement le 5 juin 2009 devant la commission d'examen:

M. Philippe THOMAS	Directeur de Recherche, Université Limoges	Président
M. Bruno VIANA	Directeur de Recherche, ENSCP, Paris	Rapporteur
M. Mokhtar FERID	Professeur, CNRST, Tunis	Rapporteur
M. Ramzi MAALEJ	Maître de Conférences, Université Sfax	Examineur
M. Daniel ZAMBON	Professeur, UBP, Clermont-Fd	Directeur de thèse
M. Mohieddine FOURATI	Professeur, ENIS, Sfax	Directeur de thèse
Mme Geneviève CHADEYRON	Maître de Conférences, ENSCCF, Clermont-Fd	Invitée
M. Daniel AVIGNANT	Professeur, UBP, Clermont-Fd	Invité



**A mes parents...**





## ***Remerciements***

L'écriture de remerciements est un exercice difficile où il existe des figures imposées et où la difficulté est bien souvent d'exprimer de façon sincère ce qui peut sembler convenu. Pourtant, à titre personnel, je suis particulièrement heureuse d'avoir l'occasion ici d'exprimer ma gratitude vis-à-vis des personnes qui ont eu un rôle réel relatif à ma thèse. J'espère que les quelques mots que je m'appête à écrire réussiront à retranscrire fidèlement mes sentiments à leur égard.

Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration franco-tunisienne entre le Laboratoire des Matériaux Inorganiques de l'Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand) et le Laboratoire de Chimie Industrielle à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax. Je suis très reconnaissante envers Monsieur *Rachid MAHIOU*, directeur du laboratoire LMI, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et de m'avoir permis d'effectuer ce travail dans d'aussi bonnes conditions.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur *Bruno VIANA*, Directeur de Recherches au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris et à Monsieur *Mokhtar FERID*, Professeur au Laboratoire de Matériaux de l'Institut National de Recherche Scientifique et Technique de Tunis d'avoir été les rapporteurs de ce travail.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur *Philippe THOMAS*, Directeur de recherches à l'Université de Limoges d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse. Je remercie également Monsieur *Ramzi MAALEJ*, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Sfax d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur *Daniel ZAMBON*, Professeur à l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand et Monsieur *Mohieddine FOURATI*, Professeur à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax d'avoir assuré la direction de ce travail. Je leur suis reconnaissante pour la confiance qu'ils m'ont portée et pour la disponibilité dont ils ont fait preuve tout au long de ces quatre années. En toute complémentarité, ils m'ont guidée et m'ont permis de m'enrichir de leurs connaissances et de leurs expériences.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame *Geneviève CHADEYRON*, Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand pour avoir codirigé très judicieusement ce travail. Ses compétences, ses

qualités humaines, son optimisme et son amitié m'ont été d'un soutien inestimable au cours de ces années. Je remercie également Monsieur *Jamel BOUAZIZ*, Professeur à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax pour ses conseils et ses encouragements et qui a toujours été attentif et à l'écoute afin que le travail au laboratoire se fasse dans les meilleures conditions.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide précieuse et la forte implication de Monsieur *Daniel AVIGNANT*, Professeur à l'Université Blaise Pascal, qui a suivi ce travail avec beaucoup d'intérêt et de rigueur. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour sa disponibilité constante et mon admiration pour sa vivacité et sa connaissance si pointue de la cristallographie et la chimie de solide. Sa gentillesse, sa confiance et sa disponibilité m'ont aussi été d'un grand soutien lors des moments les plus difficiles.

J'ai un grand plaisir à remercier toutes les personnes avec lesquelles j'ai pu collaborer. En particulier, je remercie Monsieur *Damien BOYER* (LMI Clermont-Fd) pour m'avoir réalisé les mesures VUV menées sur la ligne SuperLumi du synchrotron DESY en Allemagne. Je désire exprimer également toute ma reconnaissance à Madame *Malika El-GHOZZI*, (LMI Clermont-Fd) et Monsieur *Mohsen GRAIA* (LMC Tunis) pour m'avoir aidée pour les résolutions structurales.

Evidemment ces années passées au LMI n'auraient pas été ce qu'elles ont été sans la bonne humeur et l'extrême gentillesse de l'ensemble des permanents et non permanents de l'équipe Matériaux pour l'Optique qui m'ont accueillie et que je remercie sincèrement. Il m'est impossible de dresser la liste exhaustive de tous mes collègues et amis d'équipe, présents ou déjà partis sans risquer d'en oublier. Qu'ils sachent simplement que je les associe à ce travail et que je n'oublierai pas ces années passées en leur compagnie.

Je n'oublie pas non plus l'ensemble du LCI à Sfax, particulièrement ceux qui ont, à un moment ou à un autre, passé du temps avec moi. Leur soutien moral a été précieux.

Enfin, je dois beaucoup à ma famille qui m'a accompagnée, supportée et aidée par leur affection. Et plus particulièrement à mon père *Amor* pour m'avoir donnée toutes les chances de réussir et d'avoir cru en mes capacités. Je ne trouve pas de mots pour définir ce que je ressens pour vous si ce n'est que je suis très fière d'être ta fille. J'ai une pensée toute particulière pour toi papa qui me donne tous les jours la force et le courage de prendre la vie du bon côté, d'être la plus cool possible et de toujours voir la réalité de façon positive.

***Aïcha***





# Sommaire

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

Chapitre I.....	7
-----------------	---

## ***Etude cristallographique et cristallographique des ultraphosphates $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$***

I- Travaux antérieurs .....	11
II- Etude structurale sur monocristal de $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ .....	15
III- Etudes structurales sur monocristaux des variétés monocliniques de type II (C2/c) de $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ et $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ .....	41
IV- Comparaison des enchaînements polyédriques dans les différents ultraphosphates de formule $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ .....	53
V- Etude cristallographique des ultraphosphates de formule $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ (Ln = terres rares, Y) ..	56

Chapitre II.....	75
------------------	----

## ***Synthèses et caractérisations des ultraphosphates $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ (Ln = La, Gd et Y)***

I- Rappels bibliographiques .....	79
II- Synthèses et caractérisations .....	89
III- Discussion .....	149

Chapitre III .....	151
--------------------	-----

## ***Etude optique des ultraphosphates $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ : $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ (Ln = La, Gd et Y)***

I-Travaux antérieurs .....	156
II- Matrices dopées à l'euprasiu trivalent.....	170
III- Matrices dopées au terbium trivalent.....	212
IV- Discussion.....	225

Conclusion générale .....	227
---------------------------	-----

Annexes.....	233
--------------	-----



---

# ***Introduction générale***

---





L'avènement de nouvelles technologies dans le domaine de l'éclairage et de la visualisation constitue un cadre stimulant pour la recherche et le développement. Ces technologies ne sont pas uniquement un argument de « marketing » ; elles ont aussi été imposées par l'évolution des normes environnementales et par la nécessité d'économiser l'énergie.

Dans le domaine de la visualisation et plus particulièrement en ce qui concerne les écrans plats à décharge plasma, les matériaux optiquement actifs sont excités dans l'Ultra-Violet du Vide (VUV: Vacuum Ultra Violet). Ce rayonnement exciteur est obtenu par une décharge électrique créant un plasma dans un mélange Ne-Xe, de composition connue, dont le domaine de longueur d'onde s'étend donc à haute énergie, de 147 nm à 190 nm. Cette technologie, intéressante pour réaliser des panneaux de grande dimension, exige cependant la mise au point de nouvelles formulations de luminophores afin de s'adapter aux nouvelles contraintes en excitation, voire l'amélioration du rendement des luminophores existants. En effet, les systèmes actuellement en vente utilisent les luminophores que l'on retrouve également dans les tubes à rayons cathodiques. Ces matériaux ne sont donc pas du tout adaptés à la source d'excitation (brillance trop faible, saturation, vieillissement prématuré).

Par ailleurs, certaines normes environnementales actuelles bannissent l'utilisation de métaux lourds. En particulier dans le cas de l'éclairage, le mercure, qui est présent dans les dispositifs fluorescents traditionnels (ce qu'on appelle improprement les « tubes à néon ») mais aussi dans les systèmes basse consommation, doit être proscrit<sup>1</sup>. Dans ce cadre, le remplacement du mercure par un mélange de gaz Ne-Xe peut être envisagé, en se basant sur la technologie des panneaux à plasma. Cependant, tout comme pour les écrans d'affichage, il convient de développer des luminophores permettant d'obtenir un rendement de conversion VUV/visible similaire à celui des lampes à décharge utilisant le mercure comme source d'excitation.

Les matériaux optiquement actifs doivent donc présenter un certain nombre de propriétés structurales, physico-chimiques, mais aussi optiques, qui devront être adaptées aux applications souhaitées en éclairage et visualisation. Il est ainsi important de bien choisir le couple matrice d'accueil/centres actifs, ces derniers étant généralement des ions de terres

---

<sup>1</sup> Communiqué du Syndicat de l'Eclairage: « Les lampes à décharge et l'environnement », 2<sup>nde</sup> édition, Novembre 1997.

rare. L'optimisation du rendement lumineux de ces composés est ensuite nécessaire et passe notamment par la maîtrise des protocoles de synthèse, induisant le contrôle de paramètres morphologiques et une mise en forme adaptée. L'étude entreprise au cours de ce travail découle donc des préoccupations évoquées ci-dessus et s'inscrit dans une optique visant à améliorer les performances de matériaux luminescents excités par une source VUV.

Des travaux antérieurs<sup>2,3,4,5</sup> ont montré que les matrices phosphatées, lorsqu'elles sont dopées par des ions de terres rares, répondent favorablement aux conditions requises pour être employées en éclairage et visualisation. Elles sont en effet bien connues pour leurs excellentes stabilités chimiques et thermiques ainsi que la richesse des formulations et la grande variété des structures qui leur sont associées. Les phosphates possèdent généralement une large bande interdite permettant l'existence de bandes d'excitation de l'activateur dans l'ultraviolet en dessous de 250 nm. Dans les phosphates, un ion  $\text{Eu}^{3+}$  peut par exemple être excité par l'intermédiaire de la bande de transfert de charge  $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ . Les liaisons O-P des phosphates étant très fortes, le transfert d'électron de  $\text{O}^{2-}$  à  $\text{Eu}^{3+}$  nécessite une énergie élevée, déplaçant les bandes de transfert de charge vers l'UV court, ce qui est favorable pour une utilisation en tant que luminophores pour dispositifs à plasma.

Généralement, les matrices phosphatées rencontrées dans les applications précédemment citées se présentent sous forme de poudres et sont préparées par des méthodes conventionnelles de céramisation. La préparation de poudres monophasiques par les méthodes classiques de l'état solide est toujours délicate. L'inhomogénéité des produits et la formation de particules de tailles différentes constituent les limitations principales de ces techniques qui peuvent être contournées en utilisant des méthodes de chimie douce, en particulier le procédé sol-gel.

Ce dernier présente de nombreux avantages, expliquant son utilisation pour l'élaboration de matériaux entrant dans un large domaine d'applications technologiques. Ce protocole permet généralement de travailler à des températures nettement inférieures à celles imposées par les voies classiques de céramisation. Il conduit à des poudres de granulométrie contrôlée de grande pureté. Les propriétés rhéologiques des sols, notamment leur viscosité qui peut être modifiée, autorisent ainsi les mises en forme les plus variées: films minces, fibres,

---

<sup>2</sup> R.P. Rao, D.J. Devine, J. Lumin., **87-89** (2000) 1260-1263.

<sup>3</sup> J.L. Yuan, H. Zhang, J.T Zhao, H. H Chen, X.X Yang, G.B Zhang, Opt. Mater., **30** (2008) 1369-1374.

<sup>4</sup> M. Kloss, B. Finke, L. Schwarz, D. Haberland, J. Lumin., **72-74** (1997) 684-686.

<sup>5</sup> J. Legendziewicz, M. Guzik, J. Cybin'ska, Opt. Mater., **31** (2009) 567-574.

poudres ou monolithes. Cette technique d'élaboration de matériaux est de plus en plus mise en œuvre pour améliorer le rendement optique de luminophores de formulation déjà connue.

Afin de répondre aux problématiques ci-dessus évoquées, nos travaux ont été orientés vers l'étude des ultraphosphates de terres rares  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$ ) dopés par les ions  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$ , dont nous reportons la préparation par procédé sol-gel à partir d'un mélange de précurseurs alkoxydes. Ces matrices ont également été préparées par voie solide classique dans le but de comparer et de faire ressortir les avantages offerts par la synthèse en solution, en termes d'homogénéité et de contrôle de la morphologie, ces paramètres ayant une incidence notable sur les performances optiques des matériaux étudiés.

Les propriétés optiques étant étroitement corrélées aux propriétés structurales des matrices, nous présentons, dans la première partie de ce travail, une étude cristallographique complète sur monocristal des différentes matrices d'accueil choisies,  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ .

Les caractérisations physico-chimiques des matériaux hôtes sont reportées dans la seconde partie de ce mémoire, en fonction des protocoles opératoires, chimie douce et voie solide. Les matériaux ont été caractérisés par diverses techniques complémentaires, telles que la diffraction des rayons X, les spectroscopies infrarouge et Raman, la RMN du  $^{31}\text{P}$ , la microscopie électronique à balayage, la granulométrie laser et les analyses thermiques. Ces techniques ont permis de définir les traitements thermiques adaptés conduisant à des matériaux de bonne qualité.

La dernière partie expose les propriétés optiques des ultraphosphates envisagés, en relation étroite avec les caractéristiques structurales des matériaux et les conditions opératoires. L'ion  $\text{Eu}^{3+}$  sera utilisé non seulement comme ion générateur de fluorescence dans le rouge, mais aussi comme sonde structurale locale à même d'appréhender le solide au niveau de ses polyèdres de coordination.



---

***Etude cristallographique  
et cristallochimique des  
ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$***

---



## **Table des matières**

<b>I- Travaux antérieurs .....</b>	<b>11</b>
<b>II- Etude structurale sur monocristal de <math>\text{YP}_5\text{O}_{14}</math> .....</b>	<b>15</b>
<b>II. 1- Etude de la variété monoclinique de type II (C2/c) .....</b>	<b>15</b>
II. 1. 1- Croissance cristalline.....	15
II. 1. 2- Enregistrement des intensités diffractées et réduction des données.....	15
II. 1. 3- Détermination de la structure et affinement.....	16
II. 1. 4- Description de la structure et discussion .....	18
<b>II. 2- Etude de la variété orthorhombique de type III (Pnma).....</b>	<b>33</b>
II. 2. 1- Croissance cristalline.....	33
II. 2. 2- Enregistrement des intensités diffractées et réduction des données.....	33
II. 2. 3- Détermination de la structure et affinement.....	34
II. 2. 4- Description de la structure et discussion .....	38
<b>III- Etudes structurales sur monocristaux des variétés monocliniques de type II (C2/c) de <math>\text{EuP}_5\text{O}_{14}</math> et <math>\text{GdP}_5\text{O}_{14}</math>.....</b>	<b>41</b>
<b>III. 1- Synthèse des monocristaux .....</b>	<b>41</b>
<b>III. 2- Enregistrement des intensités diffractées et réduction des données.....</b>	<b>41</b>
III. 2. 1- $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ .....	41
III. 2. 1- $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ .....	42
<b>III. 3- Détermination de la structure et affinement.....</b>	<b>42</b>
<b>III. 4- Discussion.....</b>	<b>52</b>
<b>IV- Comparaison des enchaînements polyédriques dans les différents ultraphosphates de formule <math>\text{LnP}_5\text{O}_{14}</math>.....</b>	<b>53</b>
<b>V- Etude cristallochimique des ultraphosphates de formule <math>\text{LnP}_5\text{O}_{14}</math> (Ln = terres rares, Y) .....</b>	<b>56</b>
<b>V. 1- Etude de la variété monoclinique de type I (P2<sub>1</sub>/c) de <math>\text{LaP}_5\text{O}_{14}</math>.....</b>	<b>57</b>
V. 1. 1- Synthèse des monocristaux .....	57
V. 1. 2- Enregistrement des intensités diffractées et traitement des données .....	57
V. 1. 3- Détermination de la structure et affinement.....	58
<b>V. 2- Discussion.....</b>	<b>68</b>

---





Les phosphates constituent une classe très importante de matériaux dont les différentes familles présentent souvent des originalités structurales. Ces particularités structurales résultent à la fois du comportement chimique des groupements  $\text{PO}_4$  qui, à l'état solide et cristallisé, doivent s'associer à des cations A et/ou B, voire plus, pour former des composés stables. On peut différencier ainsi les éléments B, formant des liaisons plutôt iono-covalentes avec des groupements  $\text{PO}_4$ , des éléments A engendrant avec ces groupements des liaisons à caractère ionique plus prononcé. Dans chaque cas la liaison P-O antagoniste aux liaisons A-O ou B-O subit l'influence du caractère plus ou moins iono-covalent de ces dernières. La diversité et l'originalité des charpentes phosphatées proviennent aussi du mode de connexion des groupements  $\text{PO}_4$  qui, lorsqu'ils s'enchaînent par mise en commun de sommets, peuvent donner des édifices relativement souples pouvant accommoder des combinaisons cationiques nombreuses et variées selon la proportion et la nature des éléments A et B. Les matériaux phosphatés présentent soit des charpentes purement tétraédriques, soit des charpentes mixtes formées de plusieurs types de polyèdres. En raison de cette richesse structurale les propriétés physico-chimiques qui leur sont associées peuvent être extrêmement variées. Elles peuvent également être très sensibles aux fluctuations structurales qui peuvent se manifester au sein d'une même famille. C'est dans cet esprit que nous avons abordé l'étude cristallographique et cristallochimique approfondie de l'une des familles de phosphates, les ultraphosphates, et plus particulièrement ceux de formule  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  car cette famille semble conduire à des matrices propices à l'optimisation des propriétés optiques des terres rares.

## I- Travaux antérieurs

Les ultraphosphates constituent une famille de phosphates condensés riches en  $\text{P}_2\text{O}_5$  de formule générique  $[\text{P}_{(n+2)}\text{O}_{(3n+5)}]^{n-}$  dont des représentants ont été mis en évidence pour  $n = 2, 3, 4, 5$  et  $6$ . Bien que la découverte des premiers ultraphosphates remonte à près d'un demi-siècle, cette famille ne compte encore qu'un nombre restreint de membres. Pour certains termes,  $n = 5$  par exemple, il n'existe qu'un représentant dans la série. Le tableau I.1 résume les différents termes répertoriés jusqu'à présent et précise les combinaisons cationiques associées à chacun d'eux.

**Tableau I-1:** Différents types d'ultraphosphates  $[\text{P}_{(n+2)}\text{O}_{(3n+5)}]^{n-}$ 

Terme n	Formule de l'anion ultraphosphate	Cations ou combinaisons cationiques associés
2	$[\text{P}_4\text{O}_{11}]^{2-}$	$\text{M}^{2+}$ ( $\text{M} = \text{Mg}^1, \text{Ca}^2, \text{Mn}^3, \text{Co}^4, \text{Ni}^5, \text{Cu}^6, \text{Zn}^7, \text{Cd}^8$ )
3	$[\text{P}_5\text{O}_{14}]^{3-}$	$\text{M}^{2+}$ ( $\text{M} = \text{Ca}^9$ ) $\text{M}^{3+}$ ( $\text{M} = \text{Terres rares}^{10}, \text{Y}^{11}, \text{Bi}^{12}$ ) $\text{M}^{2+} + \text{M}'^{+}$ ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{M}' = \text{H}^{13}$ )
4	$[\text{P}_6\text{O}_{17}]^{4-}$	$\text{M}^{2+}$ ( $\text{M} = \text{Ca}^{14}, \text{Sr}^{15}, \text{Cd}^{16}; [\text{UO}_2]^{2+ 17}$ ) $\text{M}^{+}$ ( $\text{M} = [\text{TaO}_2]^{+ 18}$ )
5	$[\text{P}_7\text{O}_{20}]^{5-}$	$\text{M}^{2+} + \text{M}'^{3+}$ ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{M}' = \text{Y}^{19}$ )
6	$[\text{P}_8\text{O}_{23}]^{6-}$	$3\text{M}^{+} + \text{M}'^{3+}$ ( $\text{M} = \text{Na}; \text{M}' = \text{Al}^{20}, \text{Fe}^{21}, \text{Ga}^{20}$ )

Pour notre part nous nous intéresserons plus particulièrement aux ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{terres rares}, \text{Y}$ ) appartenant au terme  $n = 3$ .

Ces ultraphosphates se répartissent à l'heure actuelle en quatre types structuraux distincts libellés I, II, III et IV dans la figure I-1.

<sup>1</sup> D. Stachel, H. Paulus, C. Guenter, H. Fuess, Z. Kristallogr., **199** (1992) 275-276.

<sup>2</sup> M. Beucher, Mater. Res. Bull., **4** (1969) 15-18.

<sup>3</sup> L.K. Minacheva, M.A. Porai-Koshits, A.S. Antsyshkina, V.G. Ivanova, A.V. Lavrov, Koord. Khim., **1** (1975) 421-428.

<sup>4</sup> A. Olbertz, D. Stachel, I. Svoboda, H. Fuess, Z. Kristallogr., NCS **213** (1998) 241-242.

<sup>5</sup> A.V. Lavrov, T.A. Bykanova, Y.M. Kessler, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., **13** (1977) 329-333.

<sup>6</sup> R. Glaum, M. Weil, D. Oezalp, Z. Anorg. Allg. Chem., **622** (1996) 1839-1846.

<sup>7</sup> C. Baez-Doelle, D. Stachel, I. Svoboda, H. Fuess, Z. Kristallogr., **203** (1993) 282-283.

<sup>8</sup> M. Weil, R. Glaum, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., **35**(1998) 495-508.

<sup>9</sup> G. Gozel, M. Kizilyalli, R. Kniept, J. Solid State Chem., **129** (1997) 196-199.

<sup>10</sup> A. Durif, Crystal Chemistry of Condensed Phosphates, Plenum Press, New York (1995).

<sup>11</sup> M. Beucher, The rare earths elements, International Meeting, Paris, Grenoble (1969).

<sup>12</sup> N.N. Chudinova, K.H. Jost, Z. Anorg. Allg. Chem., **400** (1993) 185-188.

<sup>13</sup> A. Olbertz, D. Stachel, I. Svoboda, H. Fuess, Acta Cryst., **C52** (1996) 1603-1605.

<sup>14</sup> D. Stachel, H. Paulus, I. Svoboda, H. Fuess, Z. Kristallogr., **202** (1992) 117-118.

<sup>15</sup> A.S. Antsyshkina, M.A. Porai-Koshits, L.K. Minacheva, V.G. Lavrov, A.V. Lavrov, Koord. Khim., **4** (1978)

<sup>16</sup> A.S. Antsyshkina, M.A. Porai-Koshits, L.K. Minacheva, V.G. Lavrov, Koord. Khim., **5** (1979) 268-275.

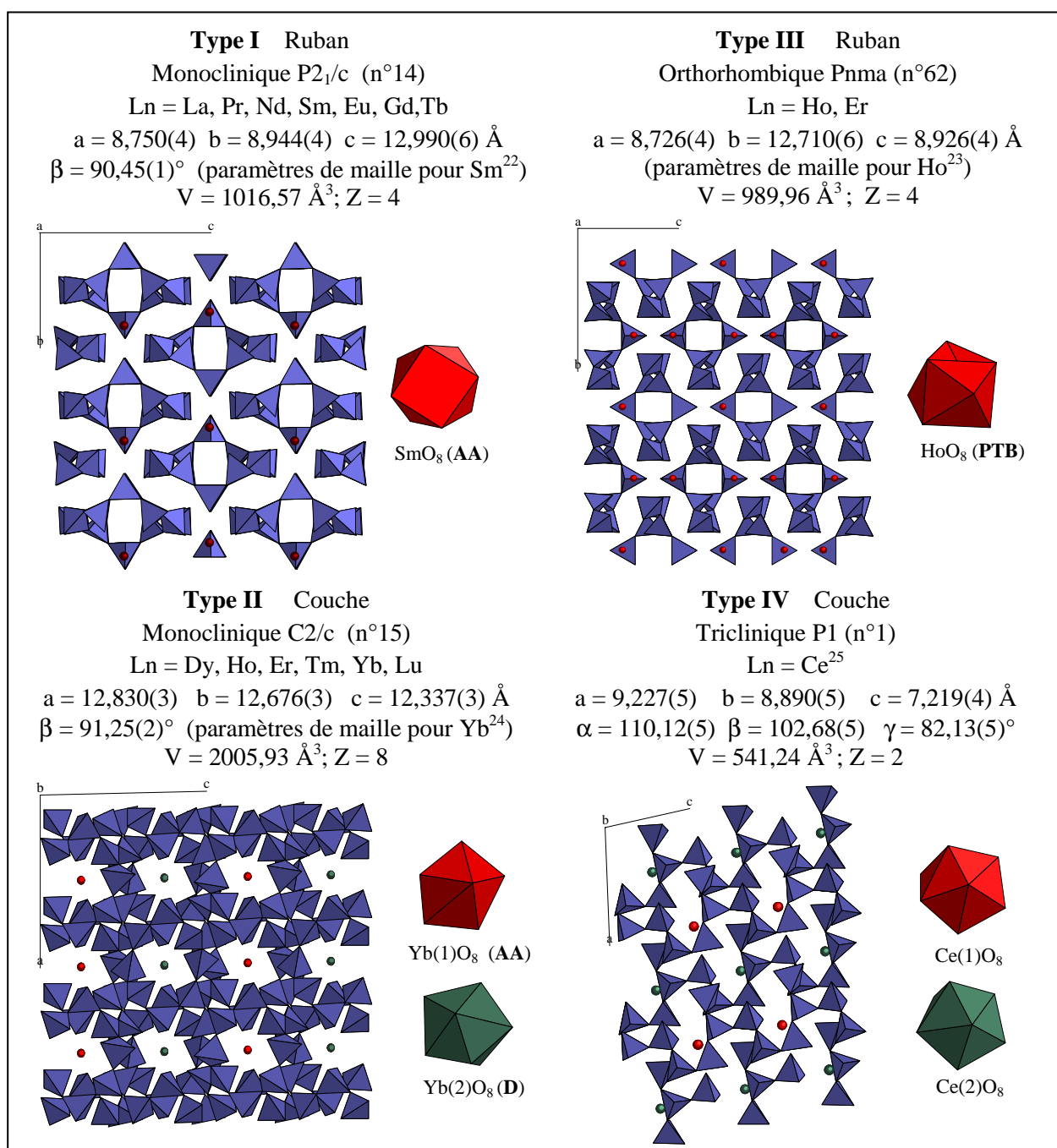
<sup>17</sup> A.V. Lavrov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., **15** (1979) 942-946.

<sup>18</sup> N.G. Chernorukov, N.P. Egorov, T.A. Galanova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., **17** (1981) 328-332.

<sup>19</sup> A. Hamady, T. Jouini, J. Solid State Chem., **111** (1994) 443-446.

<sup>20</sup> K.K. Palkina, S.I. Maksimova, N.T. Chibiskova, N.N. Chudinova, N.B. Karmanovskaya, Neorg. Mater., **29** (1993) 119-120.

<sup>21</sup> N.N. Chudinova, K.K. Palkina, N.B. Karmanovskaya, S.I. Maksimova, N.T. Chibiskova, Dokl. Akad. Nauk SSSR, **306** (1989) 635-638.



**Figure I-1:** Principales caractéristiques structurales des ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  répartis en quatre types structuraux I, II, III et IV (données à partir d'études sur monocristal)  
**D:** Dodecaèdre, **AA** : Antiprisme d'Archimède, **PTB**: Prisme droit triangulaire bicapé.

Dans tous les ultraphosphates l'élément trivalent est en coordinaence 8 et la forme des polyèdres de coordinaence a été précisée, pour chacun d'entre eux, en appliquant les critères

<sup>22</sup> D. Tranqui, M. Bagieu, A. Durif, Acta Cryst., **B30** (1974) 1751-1755.

<sup>23</sup> D. Tranqui, M. Bagieu-Beucher, A. Durif, Bull. Soc. Fr. Miner. Cryst., **95** (1972) 437.

<sup>24</sup> H.Y.P. Hong, J.W. Pierce, Mater. Res. Bull., **9** (1974) 179-190.

<sup>25</sup> M. Rzaigui, N. Kbir-Arighuib, M.T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, J. Solid State Chem., **52** (1984) 61-65.

de M.A. Porai-Koshits et L.A. Aslanov<sup>26</sup>, hormis dans le cas du composé  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$ <sup>25</sup> où la distorsion des polyèdres due à la symétrie triclinique ne permet pas d'assimiler la forme des polyèdres à une forme idéalisée. Ce point sera développé en détail au paragraphe II. 1. 4.

Les travaux répertoriés dans la littérature montrent que l'ultraphosphate d'yttrium  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  est connu depuis de nombreuses années<sup>11</sup> mais aussi qu'un certain nombre de désaccords subsistent en ce qui concerne son comportement thermique ou ses différentes variétés cristallographiques. Par exemple E.N. Fedorova *et al.*<sup>27</sup> et D. Agrawal *et al.*<sup>28</sup> ne mentionnent pas de polymorphisme alors que les travaux initiaux sur ce composé<sup>29,30</sup> font état de deux variétés polymorphiques, l'une monoclinique (C2/c), l'autre orthorhombique (Pnma). E.N. Fedorova *et al.* prétendent que  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  est stable jusqu'à 1400°C alors que D. Agrawal *et al.* indiquent qu'il n'existe qu'une seule forme cristallographique, monoclinique, à fusion incongruente, se décomposant à 860±10°C en donnant le polyphosphate d'yttrium  $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$ .

Compte tenu de l'importance que revêt l'ultraphosphate  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  en tant que matrice d'accueil non luminogène pour des ions terres rares actifs dans le domaine de l'optique nous avons décidé d'entreprendre une nouvelle investigation sur ce composé pour clarifier les désaccords évoqués ci-dessus. Celui-ci n'ayant fait l'objet d'aucune investigation structurale sur monocristal nous avons procédé à une étude structurale approfondie par diffraction X présentée dans ce qui suit. Par ailleurs l'analyse des données cristallographiques disponibles au début de ce travail montrait que la seule variété cristallographique connue et répertoriée pour l'ultraphosphate  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$  était la forme monoclinique de type I ( $\text{P2}_1/\text{c}$ ), tandis que les deux formes signalées de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ , et parfaitement confirmées par l'étude qui suit, appartiennent aux types structuraux II et III.

Dans le but de préparer des échantillons d'ultraphosphate d'yttrium  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  fortement dopés en ions  $\text{Eu}^{3+}$  nous avons repris la synthèse de la matrice  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$  elle-même. Cette démarche nous a permis de mettre en évidence une nouvelle variété cristallographique de  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$  de type C2/c que nous présenterons dans la suite de ce chapitre, après l'ultraphosphate d'yttrium.

---

<sup>26</sup> M.A. Porai-Koshits, L.A. Aslanov, J. Struct. Chem., **13** (1972) 244-253.

<sup>27</sup> E.N. Fedorova, L.K. Shmatok, I.I. Kozhina, T.R. Barabanova, Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater., **22** (1986) 480.

<sup>28</sup> D. Agrawal, F.A. Hummel, J. Electrochem. Soc., **127**, **7** (1980) 1550.

<sup>29</sup> M. Bagieu-Beucher, D. Tranqui, Bull. Soc. Fr. Miner. Crist., **93** (1970) 505-508.

<sup>30</sup> A. Durif, Bull. Soc. Fr. Miner. Crist., **94** (1971) 314-318.

## II- Etude structurale sur monocristal de $\text{YP}_5\text{O}_{14}$

### II. 1- Etude de la variété monoclinique de type II (C2/c)

#### II. 1. 1- Croissance cristalline

Des monocristaux de la forme monoclinique de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  dont nous abordons l'étude structurale dans le paragraphe suivant ont été obtenus par attaque de l'oxyde d'yttrium  $\text{Y}_2\text{O}_3$  par l'acide phosphorique concentré (85% en solution dans l'eau,  $d = 1,68$ ). Les réactifs,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%, ont été pris dans le rapport molaire  $\text{P/Y} = 45$ . Le mélange est introduit dans un creuset en alumine puis chauffé jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  dans un four à moufle. La température est maintenue à  $600^\circ\text{C}$  pendant 5 heures puis élevée jusqu'à  $650^\circ\text{C}$  où elle est stabilisée pendant 17 heures avant le refroidissement, lequel s'effectue selon l'inertie du four. Des cristaux ont été extraits de l'échantillon pris en masse par un lavage abondant à l'eau chaude. Ils se présentent généralement sous la forme de prismes translucides à section carrée.

#### II. 1. 2- Enregistrement des intensités diffractées et réduction des données

Un petit cristal incolore de dimensions approximatives  $0,25 \times 0,25 \times 0,50$  mm a été isolé de la synthèse et collé sur une tige de verre puis monté sur une tête goniométrique.

La maille élémentaire a été déterminée à partir de 25 réflexions collectées à l'aide du programme SEARCH<sup>31</sup>. Les paramètres de la maille affinés à partir du recentrage des 25 réflexions précédentes sont les suivants :

$$a = 12,919(2) \text{ \AA}, b = 12,796(4) \text{ \AA}, c = 12,457(2) \text{ \AA}, \beta = 91,30(1)^\circ.$$

Cette maille est assortie d'un réseau C et les extinctions systématiques déduites de l'enregistrement sont compatibles avec les groupes d'espace C2/c et Cc.

Les intensités diffractées ont été mesurées, à la température ambiante, à l'aide d'un diffractomètre automatique à 4 cercles NONIUS CAD4. Ces intensités ont été enregistrées dans le domaine angulaire  $2 \leq \theta \leq 27,0^\circ$  et correspondent sensiblement à une unité assymétrique avec  $-16 \leq h \leq 16$ ,  $-1 \leq k \leq 16$  et  $-15 \leq l \leq 2$ .

---

<sup>31</sup> B.A. Frenz, "Computing in Crystallography", H. Shenk, R. Olthof-Hazekamp, H. Van Koningsveld, G.C. Bassi Eds, Delft Univ. Press, Delft, the Netherlands (1982).

Au total, 2999 réflexions ont été mesurées puis réduites à 2249 réflexions indépendantes après soustraction des contrôles d'intensité et "moyennage" des réflexions équivalentes ( $R_{\text{int}} = 0,027$ ).

Les données ont ensuite été corrigées des effets de Lorentz et de polarisation. Une correction d'absorption empirique basée sur des séries de psi-scans a été appliquée à l'ensemble des données.

### II. 1. 3- Détermination de la structure et affinement

La structure a été résolue par la méthode de Patterson à l'aide du programme SHELXS 86<sup>32</sup>. L'affinement de la structure a été réalisé sur les  $F^2$ , par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL97<sup>33</sup> et les positions anioniques ont été déduites des synthèses de Fourier-différence consécutives aux premiers affinements.

L'affinement final des positions atomiques et des paramètres de déplacements thermiques anisotropes a conduit après introduction des corrections d'extinction secondaire à la valeur finale  $R = 0,027$ ,  $R_w = 0,069$  pour 1830 réflexions satisfaisant au critère  $I \geq 2\sigma(I)$ . A l'issue de cette étape la carte de densité électronique obtenue lors de la synthèse de Fourier-différence finale s'avère parfaitement monotone avec  $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,54 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$  et  $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,61 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ .

Le détail des conditions d'enregistrement des intensités diffractées et de l'affinement de la structure est donné dans le tableau I-2. Les positions atomiques sont rassemblées dans le tableau I-3 et les paramètres de déplacements thermiques anisotropes sont mentionnés dans le tableau I-4. Les principales distances inter-atomiques et les angles caractéristiques de la structure de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  sont donnés dans le tableau I-5.

---

<sup>32</sup> G.M. Sheldrick, SHELXS86, Programme pour la détermination des structures cristallines, Göttingen University, Germany, 1996.

<sup>33</sup> G.M. Sheldrick, SHELXL97, Programme pour l'affinement des structures cristallines, Göttingen University, Germany, 1997.

---

**Tableau I-2:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement des intensités et résultats de l'affinement de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ .

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule	$\text{YP}_5\text{O}_{14}$
Masse molaire (g)	467,76
Forme du cristal / couleur	Prismatique/ incolore
Taille du cristal (mm)	0,25 x 0,25 x 0,50
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$\text{C2/c}$ (n°15)
Paramètres de maille	
$a$ (Å)	12,919(2)
$b$ (Å)	12,796 (4)
$c$ (Å)	12,457(2)
$\beta$ (°)	91,30 (1)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2058,8(8)
$Z$	8
Densité calculée $\rho$ (Mg.m <sup>-3</sup> )	3,018
Coefficient d'absorption linéaire $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	6,53
Longueur d'onde $\lambda$ (Å) (radiation $\text{MoK}\alpha$ )	0,71073
<b>Mesures d'intensités</b>	
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Température (K)	293(2)
Type de balayage	$\omega$ -2 $\theta$
Domaine angulaire (°)	2,2 – 27,0
Domaine de variation des indices	$-16 \leq h \leq 16$ , $-1 \leq k \leq 16$ , $-15 \leq l \leq 2$
Nombre de réflexions mesurées	2999
Nombre de réflexions indépendantes	2249 [ $R_{\text{int}} = 0,027$ ]
<b>Résultats de l'affinement</b>	
Affinement	Moindres carrés sur les $F^2$
Nombres de paramètres variables	183
Coefficient d'extinction secondaire	0,0045(2)
Indice de qualité de l'affinement $s(F^2)$	1,11
Facteurs de reliabilité finaux [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	$R = 0,027$ $R_w = 0,069$
Schéma de pondération	$\omega = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0258P)^2 + 8,7902P]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Résidus de densité électronique (e.Å <sup>-3</sup> )	
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$	0,54 / -0,61



**Tableau I-3:** Coordonnées atomiques réduites et paramètres de déplacements thermiques équivalents de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ .

<i>Atomes</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)^*$
Y1	0	0,47883 (4)	1/4	0,0068 (1)
Y2	0	0,03131 (4)	1/4	0,0067 (1)
P1	0,14674 (7)	0,46604 (8)	-0,00122 (8)	0,0081 (2)
P2	0,14945 (7)	0,66787 (7)	0,10295 (8)	0,0073 (2)
P3	0,02500 (7)	0,84819 (8)	0,03270 (8)	0,0075 (2)
P4	-0,18183 (7)	0,86229 (7)	0,10887 (8)	0,0069 (2)
P5	0,32181 (7)	0,75046 (8)	0,24069 (8)	0,0080 (2)
O1	0,2506 (2)	0,3957 (2)	0,0084 (2)	0,0109 (5)
O2	0,1947 (2)	0,5815 (2)	0,0271 (2)	0,0102 (5)
O3	0,0865 (2)	0,7388 (2)	0,0217 (2)	0,0107 (6)
O4	0,2444 (2)	0,7369 (2)	0,1364 (2)	0,0119 (6)
O5	-0,0908 (2)	0,8015 (2)	0,0549 (2)	0,0106 (6)
O6	0,2407 (2)	0,7717 (2)	0,3356 (2)	0,0129 (6)
O7	0,1143 (2)	0,4629 (2)	-0,1147 (2)	0,0141 (6)
O8	0,0767 (2)	0,4346 (2)	0,0857 (2)	0,0141 (6)
O9	0,0894 (2)	0,6281 (2)	0,1923 (2)	0,0135 (6)
O10	0,0255 (2)	0,8975 (2)	-0,0738 (2)	0,0150 (6)
O11	0,0610 (2)	0,9030 (2)	0,1314 (2)	0,0121 (6)
O12	-0,1528 (2)	0,9504 (2)	0,1782 (2)	0,0130 (6)
O13	0,3840 (2)	0,8433 (2)	0,2175 (2)	0,0157 (6)
O14	0,3699 (2)	0,6497 (2)	0,2691 (2)	0,0155 (6)

$$* U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

## II. 1. 4- Description de la structure et discussion

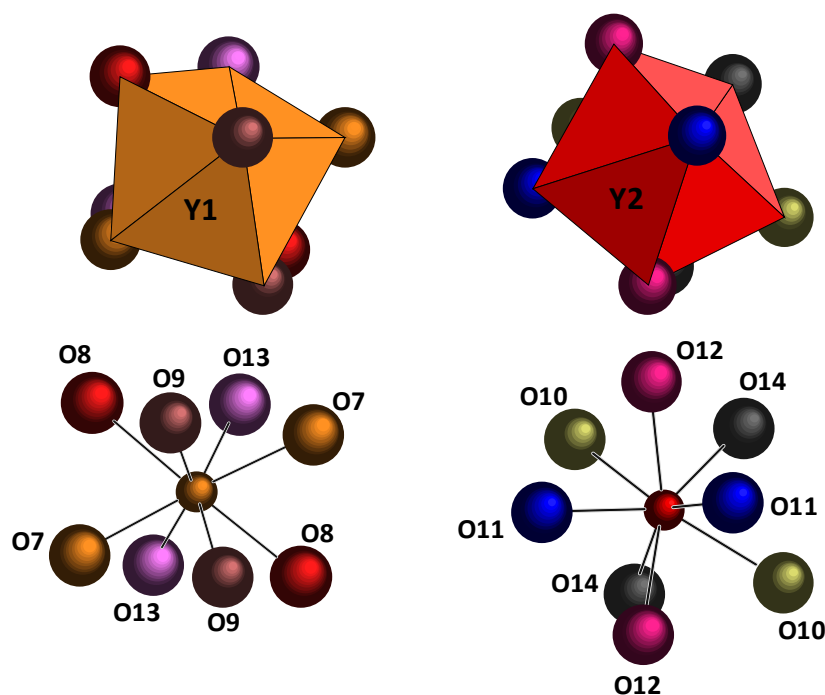
La structure de la forme monoclinique C2/c de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  est isotype de  $\text{YbP}_5\text{O}_{14}$  et appartient à ce titre au type structural II. Dans cette structure les deux atomes d'yttrium cristallographiquement indépendants sont en coordinence 8 et se situent dans des environnements assez sensiblement différents (Figure I-3 et Tableau I-5). Dans le polyèdre Y(1)O<sub>8</sub> les distances Y(1)-O sont plus homogènes et varient de 2,322 Å à 2,363 Å, la distance moyenne <Y(1)-O> étant égale à 2,344 Å. Dans le polyèdre Y(2)O<sub>8</sub> la dispersion des distances est un peu plus grande avec des distances variant de 2,279 Å à 2,393 Å. La moyenne des distances Y(2)-O, égale à 2,353 Å, est toutefois assez proche de celle du polyèdre Y(1). Les deux distances sont cependant inférieures à la distance théorique de Shannon  $d_s = 2,415 \text{ Å}^{34}$ .

<sup>34</sup> R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Acta Cryst., **B29** (1969) 925.

**Tableau I-4:** Paramètres de déplacements thermiques anisotropes de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ .

Atomes	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Y1	0,0065 (2)	0,0090 (3)	0,0050 (2)	0	-0,0000 (2)	0
Y2	0,0067 (2)	0,0083 (3)	0,0051 (2)	0	-0,0002 (2)	0
P1	0,0077 (4)	0,0100 (5)	0,0065 (5)	0,0020 (4)	-0,0004 (3)	0,0000 (4)
P2	0,0072 (4)	0,0089 (5)	0,0059 (5)	0,0005 (3)	-0,0002 (3)	0,0005 (4)
P3	0,0062 (4)	0,0097 (5)	0,0065 (5)	0,0013 (3)	0,0004 (3)	0,0009 (4)
P4	0,0053 (4)	0,0090 (4)	0,0064 (4)	0,0000 (3)	0,0000 (3)	0,0004 (4)
P5	0,0061 (4)	0,0102 (5)	0,0076 (5)	0,0000 (4)	0,000 (3)	-0,0023 (4)
O1	0,011 (1)	0,014 (1)	0,008 (1)	0,005 (1)	-0,002 (1)	-0,001 (1)
O2	0,010 (1)	0,009 (1)	0,012 (1)	0,000 (1)	0,003 (1)	-0,000 (1)
O3	0,011 (1)	0,012 (1)	0,010 (1)	0,004 (1)	-0,001 (1)	-0,001 (1)
O4	0,011 (1)	0,014 (1)	0,010 (1)	-0,003 (1)	-0,002 (1)	-0,001 (1)
O5	0,007 (1)	0,013 (1)	0,012 (1)	0,001 (1)	0,003 (1)	-0,000 (1)
O6	0,015 (1)	0,011 (1)	0,012 (1)	0,002 (1)	0,006 (1)	-0,001 (1)
O7	0,015 (1)	0,018 (1)	0,009 (1)	0,005 (1)	-0,005 (1)	-0,002 (1)
O8	0,015 (1)	0,016 (1)	0,011 (1)	-0,001 (1)	0,005 (1)	-0,001 (1)
O9	0,016 (1)	0,015 (1)	0,009 (1)	-0,004 (1)	0,004 (1)	-0,002 (1)
O10	0,018 (1)	0,016 (1)	0,011 (1)	0,003 (1)	0,001 (1)	0,004 (1)
O11	0,009 (1)	0,015 (1)	0,012 (1)	0,003 (1)	-0,001 (1)	-0,005 (1)
O12	0,011 (1)	0,015 (1)	0,013 (1)	-0,001 (1)	-0,000 (1)	-0,004 (1)
O13	0,016 (1)	0,017 (1)	0,014 (1)	-0,009 (1)	-0,001 (1)	-0,000 (1)
O14	0,016 (1)	0,017 (1)	0,014 (1)	0,008 (1)	0,001 (1)	0,001 (1)

$$U_{ij} = -2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2klb^*c^* U_{23}]$$


**Figure I-3:** Polyèdres de coordination de l'yttrium.

**Tableau I-5:** Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ .

<b>Tétraèdre P(1)O<sub>4</sub></b>			
P1—O7	1,466 (3)	O7—P1—O8	122,1 (2)
P1—O8	1,483 (3)	O7—P1—O1	105,9 (1)
P1—O1	1,618 (3)	O8—P1—O1	108,3 (2)
P1—O2	1,638 (3)	O7—P1—O2	109,3 (2)
		O8—P1—O2	108,7 (2)
		O1—P1—O2	100,2 (1)
<b>Tétraèdre P(2)O<sub>4</sub></b>			
P2—O9	1,462 (3)	O9—P2—O4	114,9 (2)
P2—O4	1,560 (3)	O9—P2—O3	114,6 (2)
P2—O3	1,573 (3)	O4—P2—O3	103,7 (1)
P2—O2	1,574 (3)	O9—P2—O2	115,0 (2)
		O4—P2—O2	104,9 (1)
		O3—P2—O2	102,3 (2)
<b>Tétraèdre P(3)O<sub>4</sub></b>			
P3—O10	1,469 (3)	O10—P3—O11	122,6 (2)
P3—O11	1,481 (3)	O10—P3—O3	106,4 (2)
P3—O3	1,616 (3)	O11—P3—O3	109,6 (1)
P3—O5	1,640 (3)	O10—P3—O5	109,4 (2)
		O11—P3—O5	107,6 (2)
		O3—P3—O5	98,7 (1)
<b>Tétraèdre P(4)O<sub>4</sub></b>			
P4—O12	1,464 (3)	O12—P4—O6 <sup>v</sup>	115,6 (2)
P4—O6 <sup>v</sup>	1,557 (3)	O12—P4—O1 <sup>vii</sup>	113,0 (2)
P4—O1 <sup>vii</sup>	1,569 (3)	O6 <sup>v</sup> —P4—O1 <sup>vii</sup>	106,8 (1)
P4—O5	1,574 (3)	O12—P4—O5	116,6 (1)
		O6 <sup>v</sup> —P4—O5	101,5 (1)
		O1 <sup>vii</sup> —P4—O5	101,6 (1)
<b>Tétraèdre P(5)O<sub>4</sub></b>			
P5—O13	1,466 (3)	O13—P5—O14	121,8 (2)
P5—O14	1,471 (3)	O13—P5—O6	112,0 (2)
P5—O6	1,620 (3)	O14—P5—O6	104,4 (2)
P5—O4	1,631 (3)	O13—P5—O4	105,0 (1)
		O14—P5—O4	110,3 (2)
		O6—P5—O4	101,8 (1)

**Polyèdre Y(1)O<sub>8</sub>**

Y1—O13 <sup>i</sup>	2,322 (3)
Y1—O13 <sup>ii</sup>	2,322 (3)
Y1—O7 <sup>iii</sup>	2,337 (3)
Y1—O7 <sup>iv</sup>	2,337 (3)
Y1—O9 <sup>v</sup>	2,353 (3)
Y1—O9	2,353 (3)
Y1—O8 <sup>v</sup>	2,363 (3)
Y1—O8	2,363 (3)

**Polyèdre Y(2)O<sub>8</sub>**

Y2—O14 <sup>vi</sup>	2,279 (3)
Y2—O14 <sup>vii</sup>	2,279 (3)
Y2—O11	2,356 (3)
Y2—O11 <sup>v</sup>	2,356 (3)
Y2—O12	2,385 (3)
Y2—O12 <sup>v</sup>	2,385 (3)
Y2—O10 <sup>viii</sup>	2,393 (3)
Y2—O10 <sup>ix</sup>	2,393 (3)

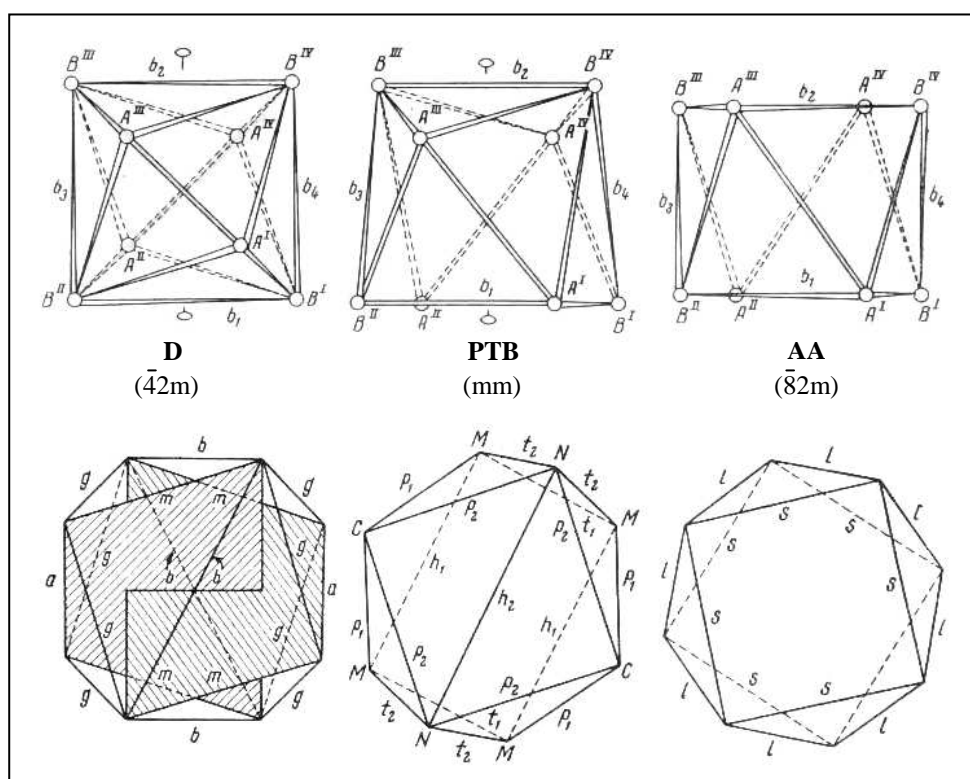
**Angles inter-tétraèdres**

P4 <sup>x</sup> —O1—P1	131,0 (2)	P1—O8—Y1	147,4 (2)
P2—O2—P1	128,2 (2)	P2—O9—Y1	142,0 (2)
P2—O3—P3	133,9 (2)	P3—O10—Y2 <sup>ix</sup>	171,4 (2)
P2—O4—P5	137,5 (2)	P3—O11—Y2	138,4 (1)
P4—O5—P3	125,8 (2)	P4—O12—Y2	139,0 (2)
P4 <sup>v</sup> —O6—P5	141,2 (2)	P5—O13—Y1 <sup>xi</sup>	157,7 (2)
P4 <sup>v</sup> —O6—P5	141,2 (2)	P5—O13—Y1 <sup>xi</sup>	157,7 (2)
P1—O7—Y1 <sup>iv</sup>	148,1 (2)	P5—O14—Y2 <sup>x</sup>	150,0 (2)

Code de la symétrie: (i)  $x-1/2, y-1/2, z$ ; (ii)  $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $x, -y+1, z+1/2$ ; (iv)  $-x, -y+1, -z$ ; (v)  $-x, y, -z+1/2$ ; (vi)  $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ ; (vii)  $x-1/2, y+1/2, z$ ; (viii)  $x, -y+2, z+1/2$ ; (ix)  $-x, -y+2, -z$ ; (x)  $x+1/2, y-1/2, z$ ; (xi)  $x+1/2, y+1/2, z$ .

L'observation attentive de ces polyèdres montre qu'ils présentent en fait des formes géométriques différentes. Il est à l'heure actuelle bien connu que les polyèdres de coordinence 8 peuvent se répartir en cinq formes géométriques idéalisées: le cube, la bipyramide à base hexagonale, le dodécaèdre, l'antiprisme d'Archimède et le prisme droit triangulaire bicapé. Ces trois derniers sont en fait assez proches l'un de l'autre et mettent en jeu des énergies de liaisons très peu différentes tant et si bien que le passage de l'un à l'autre est relativement aisé<sup>35</sup>. Afin d'introduire plus de rigueur dans la description des polyèdres Y(1)O<sub>8</sub> et Y(2)O<sub>8</sub> nous avons fait appel aux critères de M.A. Porai-Koshits et L.A. Aslanov<sup>26</sup> pour définir la géométrie de ces polyèdres. La figure I-4 représente les trois derniers polyèdres idéalisés et permet de répartir leurs arêtes en deux groupes désignés a et b. Les sommets de type B sont les points de concours de cinq arêtes et les sommets de type A sont à l'intersection de quatre arêtes.

<sup>35</sup> R.B. King, J. Am. Chem. Soc., **91**, **26** (1969) 7211-7216.



**Figure I-4:** Polyèdres de coordinence 8 idéalisés (Nomenclature des arêtes d'après réf <sup>26</sup>)

**D:** dodécaèdre **PTB:** prisme trigonal bicapé **AA:** antiprisme d'Archimède.

Par suite les arêtes  $b$  joignent les sommets  $B$  entre eux et les arêtes  $a$  relient les sommets  $A$ . L'un des critères proposés par M.A. Porai-Koshits et L.A. Aslanov consiste à évaluer l'angle dièdre  $\delta$  entre les faces s'intersectant selon les arêtes  $b$ . Cet angle  $\delta$  permet de faire la distinction non seulement entre le dodécaèdre et l'antiprisme d'Archimède mais aussi entre ces deux polyèdres et le prisme droit triangulaire bicapé. Dans le dodécaèdre idéalisé les quatre angles  $\delta$  sont égaux à  $29,5^\circ$  tandis que dans le prisme triangulaire bicapé  $\delta_1 = 0^\circ$  et  $\delta_2 = 21,7^\circ$  ( $\delta_2$  étant opposé à  $\delta_1$  en position trans),  $\delta_3$  et  $\delta_4$  étant égaux à  $48,2^\circ$ . Dans l'antiprisme d'Archimède idéal  $\delta_1 = \delta_2 = 0$ ,  $\delta_3 = \delta_4 = 52,5^\circ$ .

Le résultat de cette évaluation est présenté dans le tableau I-6. Ce tableau rassemble les valeurs des angles caractéristiques ayant permis de définir les formes géométriques des polyèdres de coordinence 8. Il ressort de cette analyse que le polyèdre  $\text{Y}(1)\text{O}_8$  plus homogène s'apparente à un antiprisme d'Archimède alors que le polyèdre  $\text{Y}(2)\text{O}_8$  est beaucoup plus proche d'un dodécaèdre.

Dans les ultraphosphates homologues de type II la géométrie des polyèdres  $\text{LnO}_8$  varie selon les auteurs. Pour les plus petites terres rares (Yb, Er) les auteurs définissent les polyèdres comme des antiprismes d'Archimède plus au moins distordus alors que pour le Dy ces polyèdres sont décrits comme des dodécaèdres réguliers malgré une dispersion des distances. Nous avons donc réalisé une analyse de la géométrie réelle de ces polyèdres à l'aide des critères de M.A. Porai-Koshits et L.A. Aslanov et les résultats sont mentionnés dans le tableau I-6.

Il apparait maintenant clairement à l'issue de cette analyse que dans tous les représentants du type II (monoclinique C2/c), l'un des cations trivalents est en coordinence 8 dodécaédrique et l'autre est aussi en coordinence 8 mais sous forme d'antiprisme d'Archimède.

Initialement, dans la description de  $\text{DyP}_5\text{O}_{14}$ <sup>36</sup> les auteurs avaient décrit les deux polyèdres comme des dodécaèdres. Dans le cas de  $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$ <sup>37</sup> les deux polyèdres avaient été assimilés à des antiprismes d'Archimède. Concernant la description de  $\text{YbP}_5\text{O}_{14}$ <sup>24</sup> les auteurs ne mentionnent que la forme d'un seul polyèdre qu'ils décrivent comme un antiprisme d'Archimède. Enfin, dans  $\text{LuP}_5\text{O}_{14}$ <sup>38</sup> les auteurs parlent de polyèdres distordus mais n'abordent pas la forme géométrique détaillée de ces polyèdres de coordinence 8.

Les atomes de phosphore se répartissent sur cinq sites cristallographiques distincts correspondant à la position générale 8f du groupe C2/c (Tableaux I-3 et I-5). Les tétraèdres de phosphore correspondant se scindent en deux groupes. Le premier groupe est constitué des tétraèdres  $\text{P}(2)\text{O}_4$  et  $\text{P}(4)\text{O}_4$  assez réguliers avec des distances P-O s'échelonnant de 1,462 Å à 1,574 Å. Le deuxième groupe est formé des tétraèdres  $\text{P}(1)\text{O}_4$ ,  $\text{P}(3)\text{O}_4$  et  $\text{P}(5)\text{O}_4$  beaucoup plus distordus que les précédents avec deux distances courtes, de 1,466 Å à 1,483 Å et deux distances longues comprises entre 1,616 Å et 1,64 Å. Les tétraèdres du premier groupe sont des tétraèdres ternaires ou  $\text{Q}^3$  partageant trois de leurs oxygènes avec trois autres groupements  $\text{PO}_4$ . Les tétraèdres du deuxième groupe sont encore appelés tétraèdres internes ou  $\text{Q}^2$  puisqu'ils ne partagent que deux de leurs atomes d'oxygène avec deux tétraèdres adjacents.

---

<sup>36</sup> F. Chehimi-Moumen, M. Férid, Acta Cryst., **E63** (2008) i89-i91.

<sup>37</sup> B. Jezowska-Trzebiatowska, Z. Mazurak, T. Lis, Acta Cryst., **B36** (1980) 1639.

<sup>38</sup> K. Horchani-Naifer, M. Férid, Acta Cryst., **E64** (2008) i33.

**Tableau I-6:** Détermination de la géométrie des polyèdres de coordinence 8 dans les ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ .

Composés		Angles dièdres $\delta$ entre les arêtes de type b	Nature des polyèdres
<b>Type I</b>	$\text{SmP}_5\text{O}_{14}$	$Sm(1) \begin{cases} \delta_1 = 3,14^\circ \\ \delta_2 = 43,38^\circ \end{cases}$	AA
<b>Type II</b>	$\text{EuP}_5\text{O}_{14}$	$Eu(1) \begin{cases} \delta_1 = 0,02^\circ \\ \delta_2 = 59,40^\circ \end{cases}$	AA
		$Eu(2) \begin{cases} \delta_1, \delta_3 = 23,16^\circ \\ \delta_2, \delta_4 = 29,50^\circ \end{cases}$	D
	$\text{YP}_5\text{O}_{14}$	$Y(1) \begin{cases} \delta_1 = 11,77^\circ \\ \delta_2 = 59,83^\circ \end{cases}$	AA
		$Y(2) \begin{cases} \delta_1, \delta_3 = 23,22^\circ \\ \delta_2, \delta_4 = 27,30^\circ \end{cases}$	D
	$\text{DyP}_5\text{O}_{14}$	$Dy(1) \begin{cases} \delta_1 = 0,02^\circ \\ \delta_2 = 59,82^\circ \end{cases}$	AA
		$Dy(2) \begin{cases} \delta_1, \delta_3 = 23,22^\circ \\ \delta_2, \delta_4 = 27,30^\circ \end{cases}$	D
	$\text{ErP}_5\text{O}_{14}$	$Er(1) \begin{cases} \delta_1 = 11,76^\circ \\ \delta_2 = 58,99^\circ \end{cases}$	AA
		$Er(2) \begin{cases} \delta_1, \delta_3 = 23,23^\circ \\ \delta_2, \delta_4 = 27,28^\circ \end{cases}$	D
	$\text{YbP}_5\text{O}_{14}$	$Yb(1) \begin{cases} \delta_1 = 11,80^\circ \\ \delta_2 = 59,80^\circ \end{cases}$	AA
		$Yb(2) \begin{cases} \delta_1, \delta_3 = 19,04^\circ \\ \delta_2, \delta_4 = 39,63^\circ \end{cases}$	D
	$\text{LuP}_5\text{O}_{14}$	$Lu(1) \begin{cases} \delta_1 = 11,79^\circ \\ \delta_2 = 59,86^\circ \end{cases}$	AA
		$Lu(2) \begin{cases} \delta_1, \delta_3 = 19,04^\circ \\ \delta_2, \delta_4 = 39,69^\circ \end{cases}$	D
<b>Type III</b>	$\text{HoP}_5\text{O}_{14}$	$Ho(1) \begin{cases} \delta_1 = 0^\circ \\ \delta_2 = 20,31^\circ \\ \delta_3 = \delta_4 = 42,81^\circ \end{cases}$	PTB
<b>Type IV</b>	$\text{CeP}_5\text{O}_{14}$		indéterminé

Dans son ouvrage sur la cristallochimie des phosphates condensés A. Durif a présenté une analyse du tétraèdre  $\text{PO}_4$  sur la base d'une soixantaine de tétraèdres extraits de structures cristallines déterminées avec une grande précision. Il ressort de cette analyse que les distances P-O(E) mettant en jeu les atomes d'oxygène "externes", c'est-à-dire des atomes d'oxygène non engagés dans des ponts P-O-P, sont les plus courtes au sein des tétraèdres. Ces distances se situaient alors dans l'intervalle 1,470 - 1,502 Å avec une valeur moyenne de 1,481 Å. A l'heure actuelle cet intervalle peut être élargi du côté des distances minimales à 1,436 Å comme le montre le tableau I-7 récapitulant les caractéristiques cristallographiques des ultraphosphates monocliniques C2/c du groupe II. Même si la structure de l'ultraphosphate  $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ , au sein de laquelle cette valeur a été relevée, ne figure pas parmi les structures déterminées avec une très grande précision, l'étude de cette série d'ultraphosphates monocliniques montre que les distances P-O(E) sont, dans une très grande majorité, inférieures à 1,470 Å, pour ce qui concerne les plus faibles d'entre elles. Par contre dans les tétraèdres P(1), P(3) et P(5) où l'on rencontre deux liaisons P-O(E), le deuxième groupe de distances est dans l'ensemble supérieur à 1,478 Å. En ce qui concerne les distances P-O(L) c'est-à-dire celles correspondant à un atome d'oxygène engagé dans un pont P-O-P, cette étude montre qu'elles sont nettement plus longues que les précédentes et elles se situaient jusqu'à présent dans l'intervalle 1,595 - 1,628 Å avec une moyenne fixée à 1,609 Å. Nous constatons cette fois que l'intervalle s'élargit du côté de sa borne supérieure avec une distance atteignant 1,668 Å dans le cas de l'ultraphosphate  $\text{YbP}_5\text{O}_{14}$ . Encore une fois, même si cette distance résulte d'une imprécision dans l'affinement de la structure, l'examen du tableau I-7 montre que l'intervalle des liaisons P-O(L) doit être élargi du côté des distances les plus longues.

Enfin on peut remarquer, comme A. Durif l'a fait précédemment, que la moyenne des distances au sein des tétraèdres ne s'écarte pas de manière notable de la valeur 1,545 Å. Toutefois cette valeur moyenne n'a pas de signification physique précise et c'est bien au contraire les écarts significatifs de part et d'autre de cette valeur qui sont à prendre en considération sur le plan physico-chimique. Comme l'ont montré Cruickshank<sup>39</sup> puis Pakhomov<sup>40</sup>, ces variations de distances au sein des tétraèdres  $\text{PO}_4$  peuvent être corrélées au recouvrement des orbitales  $p\pi-d\pi$  entre l'oxygène et le phosphore. Outre les distinctions sur

---

<sup>39</sup> D.W. Cruickshank, J. Chem. Soc., (1972) 5486-5505.

<sup>40</sup> V.I. Pakhomov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., **13** (1977) 1341-1352.



les longueurs de liaison, les six angles O-P-O caractéristiques du tétraèdre peuvent être répartis en trois groupes, en l'occurrence les angles O(E)-P-O(E), les angles O(L)-P-O(L) et les angles du type O(E)-P-O(L). Les angles du premier groupe ne s'écartent pas significativement de la valeur moyenne  $119,6^\circ$  d'après A. Durif, avec un intervalle de variation compris entre  $118,4^\circ$  et  $121,3^\circ$ . Une valeur légèrement plus élevée,  $122,1^\circ$ , a été observée pour les ultraphosphates monocliniques  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  avec un intervalle de variation compris entre  $121,0^\circ$  et  $123,5^\circ$ . Selon A. Durif les angles O(L)-P-O(L) variaient dans l'intervalle  $99,3^\circ - 102,7^\circ$  avec une valeur moyenne de  $101,3^\circ$ . Dans les ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  monoclinique C2/c, on peut distinguer deux types d'angles O(L)-P-O(L) suivant la nature du tétraèdre auxquels ils appartiennent. Dans les tétraèdres internes il n'y a qu'un seul angle de type O(L)-P-O(L) et les valeurs de cet angle s'échelonnent entre  $98,1^\circ$  et  $100,8^\circ$  avec une valeur moyenne de  $100,1^\circ$ .

Dans les tétraèdres ternaires il y a trois angles de type O(L)-P-O(L) et l'examen attentif du tableau I-7 révèle une beaucoup plus grande dispersion des valeurs de ces angles d'une terre rare à l'autre. Dans ces tétraèdres les angles O(L)-P-O(L) varient entre  $100,3^\circ$  et  $116,7^\circ$  et sont par conséquent substantiellement plus grands que ceux observés par A. Durif.

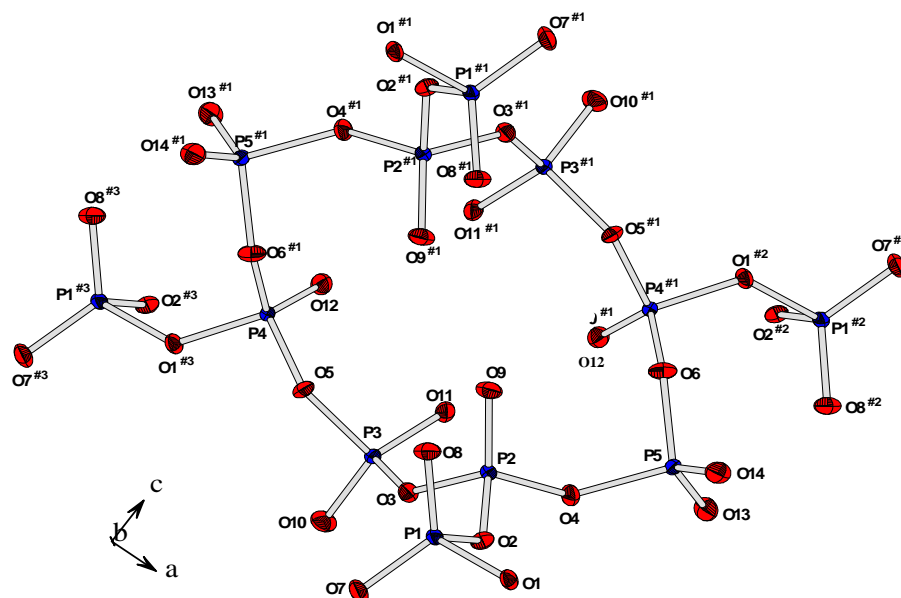
Enfin les angles O(E)-P-O(L) se situaient jusqu'alors dans l'intervalle  $104,8^\circ - 112,0^\circ$  avec une valeur moyenne de  $108,7^\circ$ , les valeurs observées dans les ultraphosphates s'échelonnant de  $104,6^\circ$  à  $117,3^\circ$ .

Par contre la valeur moyenne des angles O-P-O, de  $109,3^\circ$  selon A. Durif ne s'écarte pas de la valeur théorique de  $109,28^\circ$  caractéristique de l'hybridation  $sp^3$ . Ceci n'est pas démenti par les valeurs observées dans les ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  monocliniques C2/c.

**Tableau I-7:** Analyse des tétraèdres  $\text{PO}_4$  dans les ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy} \rightarrow \text{Lu}, \text{Y}$ ) monocliniques ( $\text{C2/c}$ )

Composés	Distances					Angles O(E)-P-O(E)					Angles O(L)-P-O(L)					Angles O(E)-P-O(L)				
	P(1)	P(3)	P(5)	P(2)	P(4)	P(1)	P(3)	P(5)	P(2)	P(4)	P(1)	P(3)	P(5)	P(2)	P(4)	P(1)	P(3)	P(5)	P(2)	P(4)
<b><math>\text{EuP}_5\text{O}_{14}</math></b>	1,458	1,458	1,459	1,455	1,455	121,9	122,4	122,3			101,01	99,3	102,6	103,9	107,5	105,6	106,9	111,3	114,1	115,1
	1,472	1,471	1,466	1,555	1,548									105,0	101,2	108,5	109,4	104,4	114,2	113,0
	1,612	1,607	1,614	1,561	1,562									103,0	101,9	109,4	108,9	104,7	115,4	116,7
	1,638	1,636	1,620	1,564	1,565											108,5	107,6	109,9		
	<b>1,545</b>	<b>1,543</b>	<b>1,539</b>	<b>1,533</b>	<b>1,532</b>															
<b><math>\text{YP}_5\text{O}_{14}</math></b>	1,466	1,468	1,466	1,462	1,464	122,1	122,6	121,8			100,2	98,7	101,8	103,7	106,8	105,9	106,4	112,0	114,9	115,6
	1,483	1,481	1,471	1,560	1,557									104,9	101,5	108,3	109,6	104,4	114,6	113,0
	1,618	1,616	1,620	1,573	1,569									102,3	101,6	109,3	109,4	105,0	115,0	116,6
	1,638	1,640	1,631	1,574	1,574											108,7	107,6	110,3		
	<b>1,551</b>	<b>1,542</b>	<b>1,551</b>	<b>1,541</b>	<b>1,547</b>															
<b><math>\text{DyP}_5\text{O}_{14}</math></b>	1,454	1,463	1,461	1,450	1,461	122,1	122,4	121,8			100,3	99,2	102,0	109,2	112,6	105,9	106,1	104,8	114,7	115,6
	1,471	1,472	1,461	1,554	1,550									108,7	107,4	109,2	109,1	109,9	115,1	116,7
	1,614	1,615	1,614	1,564	1,561									100,3	101,5	108,4	110,0	111,7	104,7	101,6
	1,640	1,639	1,626	1,570	1,561											108,7	107,7	105,0		
	<b>1,544</b>	<b>1,547</b>	<b>1,540</b>	<b>1,534</b>	<b>1,533</b>															
<b><math>\text{HoP}_5\text{O}_{14}</math></b>	1,436	1,438	1,454	1,469	1,458	121,0	121,4	120,9			99,6	98,8	101,5	112,5	114,8	109,7	105,8	104,7	115,4	114,3
	1,474	1,487	1,465	1,551	1,570									108,8	102,1	107,1	109,9	110,0	117,3	115,7
	1,625	1,614	1,605	1,552	1,574									99,6	108,8	109,3	112,0	113,1	101,7	103,6
	1,627	1,661	1,614	1,569	1,581											108,0	106,7	105,1		
	<b>1,540</b>	<b>1,550</b>	<b>1,534</b>	<b>1,535</b>	<b>1,545</b>															
<b><math>\text{ErP}_5\text{O}_{14}</math></b>	1,454	1,465	1,451	1,453	1,448	122,2	123,5	122,7			100,1	98,2	101,5	113,9	116,7	106,7	106,8	111,8	115,0	112,4
	1,478	1,484	1,457	1,535	1,549									104,1	102,2	109,2	109,2	104,7	115,7	115,3
	1,601	1,602	1,595	1,568	1,555									102,0	102,1	107,8	109,9	104,6	104,8	106,8
	1,630	1,638	1,638	1,570	1,563											108,7	106,5	109,6		
	<b>1,540</b>	<b>1,547</b>	<b>1,535</b>	<b>1,531</b>	<b>1,528</b>															
<b><math>\text{TmP}_5\text{O}_{14}</math></b>	1,462	1,468	1,470	1,447	1,469	122,0	123,4	121,5			99,8	98,1	101,5	115,1	116,7	106,7	106,2	104,8	115,2	115,9
	1,477	1,474	1,472	1,546	1,549									104,6	101,4	109,2	109,9	110,4	114,3	112,7
	1,603	1,624	1,610	1,552	1,561									102,4	101,8	108,4	109,3	111,9	103,9	106,8
	1,629	1,634	1,629	1,565	1,566											108,5	107,1	105,2		
	<b>1,542</b>	<b>1,550</b>	<b>1,545</b>	<b>1,527</b>	<b>1,536</b>															
<b><math>\text{YbP}_5\text{O}_{14}</math></b>	1,467	1,472	1,452	1,497	1,422	122,8	123,3	122,3			100,3	106,3	99,9	107,7	115,7	108,2	105,8	112,2	116,4	116,1
	1,472	1,480	1,461	1,506	1,529									115,3	102,4	108,0	110,4	105,5	101,4	115,2
	1,600	1,631	1,664	1,510	1,533									102,9	102,3	105,3	108,1	106,0	111,6	103,3
	1,648	1,653	1,668	1,554	1,535											110,0	106,3	108,8		
	<b>1,546</b>	<b>1,559</b>	<b>1,561</b>	<b>1,504</b>	<b>1,516</b>															
<b><math>\text{LuP}_5\text{O}_{14}</math></b>	1,464	1,466	1,469	1,457	1,463	122,0	122,6	122,0			99,8	98,6	101,4	115,1	113,3	105,9	106,7	104,4	114,7	116,0
	1,481	1,478	1,471	1,559	1,554									103,8	106,6	109,4	109,7	110,4	115,2	116,3
	1,611	1,609	1,615	1,563	1,565									102,0	101,4	108,8	109,7	112,1	104,6	101,7
	1,637	1,633	1,623	1,566	1,566											108,8	107,0	105,0		
	<b>1,548</b>	<b>1,544</b>	<b>1,546</b>	<b>1,536</b>	<b>1,537</b>															

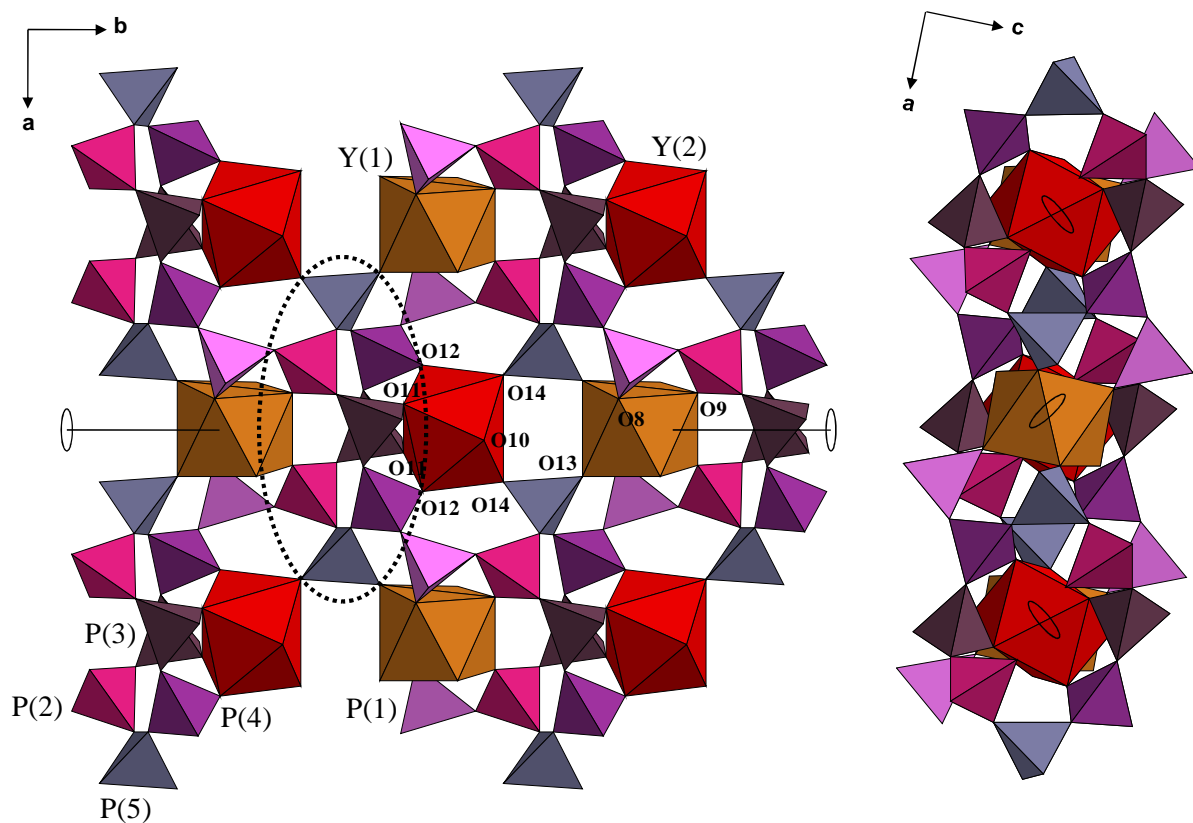
L'unité structurale de base peut être considérée comme étant un cycle plissé formé de huit tétraèdres liés par des sommets exclusivement (Figure I-5). Ces cycles  $\text{P}_8\text{O}_{24}$  sont constitués des tétraèdres P(2) - P(5) - P(3) - P(4). Ils sont centrés sur les axes binaires de la structure.



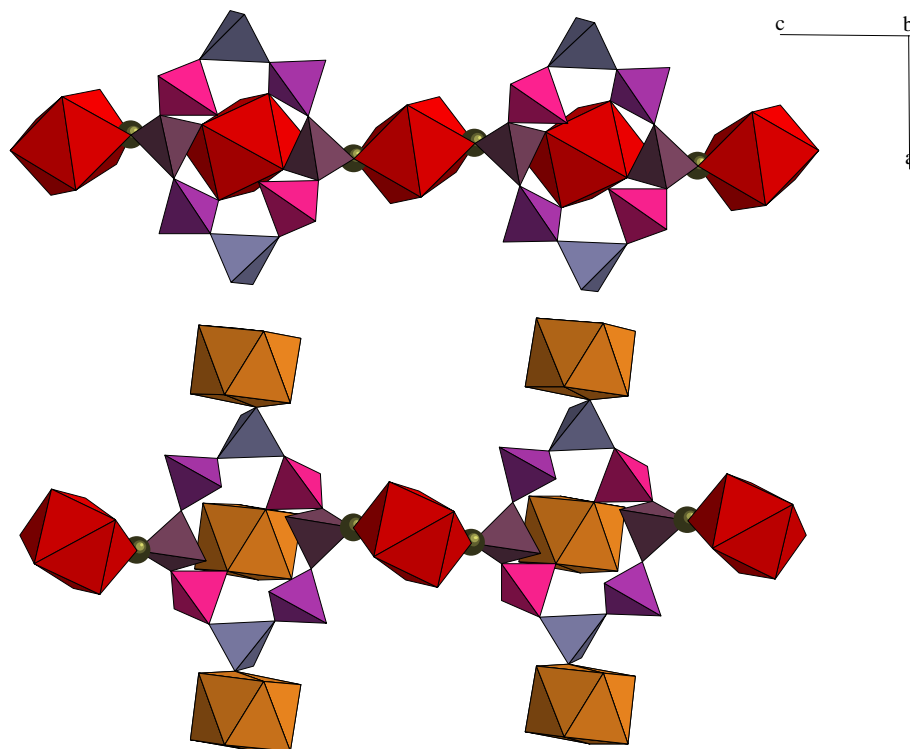
**Figure I-5:** Représentation ORTEP (probabilité de 50%) d'un cycle  $\text{P}_8\text{O}_{24}$  dans la structure de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ . Codes de la symétrie: #1:  $-x, y, 1/2-z$ ; #2:  $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$ ; #3:  $-1/2+x, 1/2+y, z$ .

Ces cycles sont isolés les uns des autres et sont reliés entre eux par les tétraèdres P(1) (Figure I-6). Plus précisément chaque cycle  $\text{P}_8\text{O}_{24}$  est relié à quatre autres cycles semblables pour former des couches de tétraèdres. Ces couches se développent parallèlement au plan  $ab$  et s'empilent perpendiculairement à l'axe  $c$ . Elles sont séparées par une distance égale à  $c/2$ .

Les polyèdres  $\text{YO}_8$  sont isolés les uns des autres et se situent également sur les axes binaires de la structure. Ils se greffent ainsi sur les cycles  $\text{P}_8\text{O}_{24}$  (Figure I-7). Dans le plan  $ab$  les polyèdres  $\text{Y}(1)\text{O}_8$  et  $\text{Y}(2)\text{O}_8$  sont disposés en quinconce. Par contre le long de l'axe  $c$  les polyèdres  $\text{Y}(1)\text{O}_8$  d'une part et  $\text{Y}(2)\text{O}_8$  d'autre part se superposent. Ainsi chaque dodécaèdre  $\text{Y}(2)\text{O}_8$  est lié par mise en commun de sommets à cinq cycles  $\text{P}_8\text{O}_{24}$  tandis que chaque antiprisme d'Archimède  $\text{Y}(1)\text{O}_8$  est connecté à trois cycles  $\text{P}_8\text{O}_{24}$  seulement. Par conséquent chaque cycle  $\text{P}_8\text{O}_{24}$  est lié à trois antiprismes d'Archimède  $\text{Y}(1)\text{O}_8$  et cinq dodécaèdres  $\text{Y}(2)\text{O}_8$ .



**Figure I-6:** Projection partielle de la structure monoclinique de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ .



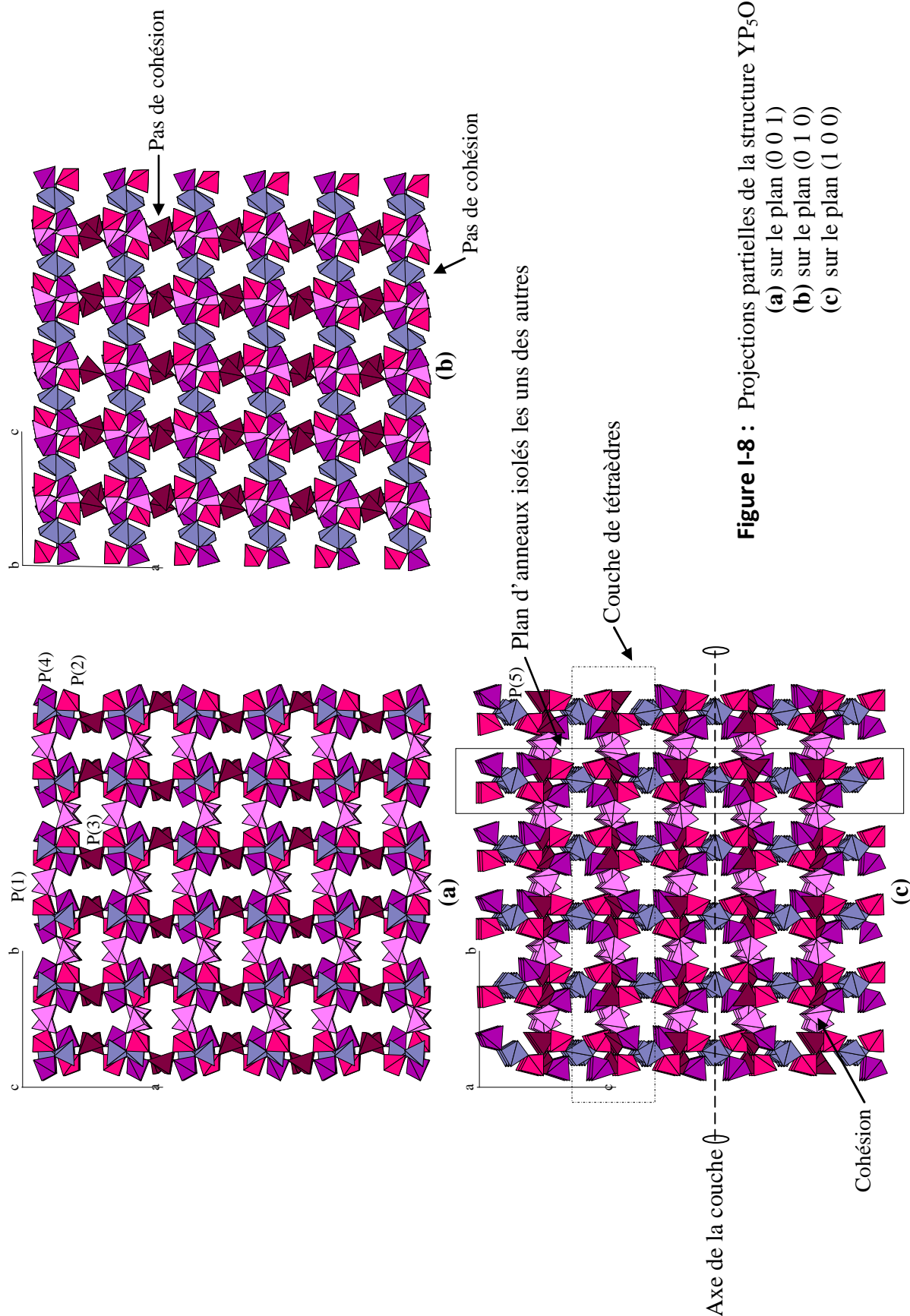
**Figure I-7:** Détails de la connexion entre les polyèdres  $\text{YO}_8$  et les tétraèdres  $\text{PO}_4$  dans la structure monoclinique  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ .

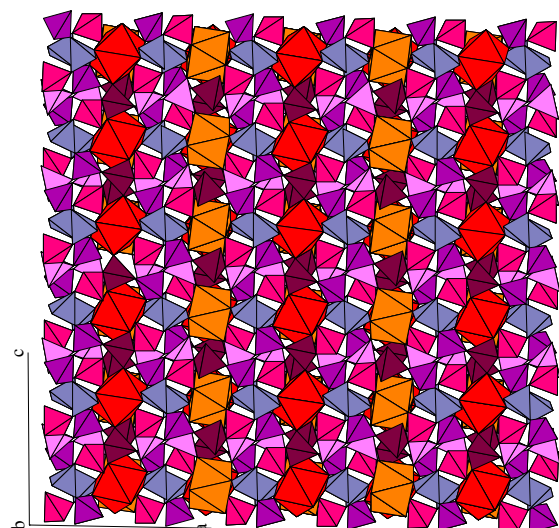
Plus précisément chaque cycle  $\text{P}_8\text{O}_{24}$  est d'abord lié d'un côté par mise en commun de sommets impliquant les atomes d'oxygène O(12) et O(11) à un dodécaèdre  $\text{Y}(2)\text{O}_8$  par l'intermédiaire de deux tétraèdres ternaires  $\text{P}(4)\text{O}_4$  et de deux tétraèdres internes  $\text{P}(3)\text{O}_4$ . Du côté opposé, le cycle est relié à un antiprisme d'Archimède  $\text{Y}(1)\text{O}_8$  par l'intermédiaire de deux tétraèdres ternaires  $\text{P}(2)\text{O}_4$  connectés en position cis sur l'arête O(9)-O(9) d'un antiprisme  $\text{Y}(1)\text{O}_8$ .

Chaque cycle  $\text{P}_8\text{O}_{24}$  est ensuite relié dans le plan  $ab$  à deux autres dodécaèdres  $\text{Y}(2)\text{O}_8$  par l'intermédiaire de deux tétraèdres internes  $\text{P}(5)\text{O}_4$  et à deux autres groupements  $\text{Y}(2)\text{O}_8$  situés de part et d'autre du plan  $ab$  via les tétraèdres internes  $\text{P}(3)\text{O}_4$ . Ces connexions mettent en jeu les atomes d'oxygène O(14) et O(12) respectivement.

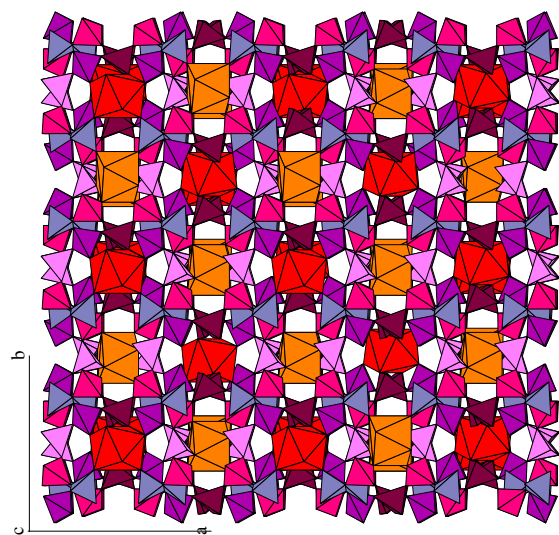
L'édifice tridimensionnel résulte de l'établissement de ponts P-O-Y impliquant les atomes d'oxygène externes (de O(7) à O(14)). Ces atomes d'oxygène "externes" se répartissent à raison de deux par tétraèdre interne et d'un seul par tétraèdre ternaire. La figure I-8 montre le squelette phosphaté de la structure monoclinique de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ . Les tétraèdres  $\text{P}(1)\text{O}_4$  assurent la cohésion de la couche en reliant les cycles  $\text{P}_8\text{O}_{24}$  entre eux. La figure I-9 représente la structure tridimensionnelle dans laquelle on peut remarquer l'alternance des polyèdres  $\text{Y}(1)\text{O}_8$  et  $\text{Y}(2)\text{O}_8$  dans le plan  $ab$ , ce qui se traduit par des files discontinues de polyèdres  $\text{Y}(1)\text{O}_8$  et des files discontinues de polyèdres  $\text{Y}(2)\text{O}_8$  se propageant le long de la direction  $c$ .

Nous pouvons enfin remarquer que les polyèdres  $\text{Y}(1)\text{O}_8$  et  $\text{Y}(2)\text{O}_8$  jouent des rôles distincts dans la charpente phosphatée et nous reviendrons sur ce point lors de l'interprétation des propriétés de luminescence des ions  $\text{Eu}^{3+}$  dans cette matrice.

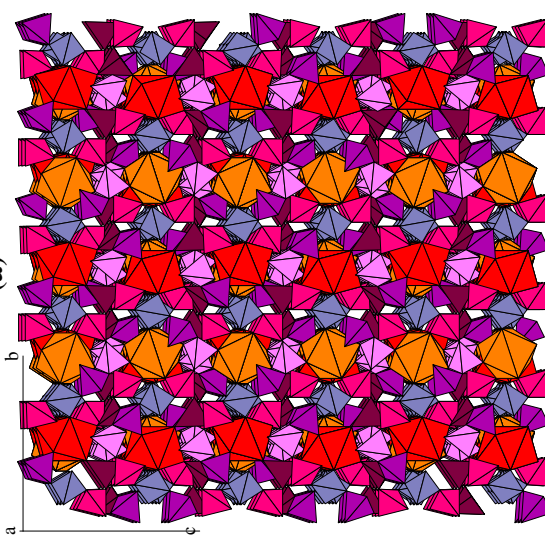




(b)



(a)



(c)

**Figure I-9 :** Projections de la structure  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$   
 (a) sur le plan (0 0 1)  
 (b) sur le plan (0 1 0)  
 (c) sur le plan (1 0 0)

## II. 2- Etude de la variété orthorhombique de type III (Pnma)

### II. 2. 1- Croissance cristalline

Des monocristaux de la variété orthorhombique de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  ont été obtenus par réaction dans l'état solide à  $450^\circ\text{C}$ . Les réactifs,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  pris dans le rapport molaire  $\text{P/Y} = 15$  ont été finement broyés puis chauffés à  $200^\circ\text{C}$  pendant 12 heures. La température a ensuite été portée à  $300^\circ\text{C}$  où elle a été maintenue pendant 4 heures. Enfin le mélange réactionnel a été chauffé à la température finale de réaction, soit  $450^\circ\text{C}$ , puis maintenu à cette température pendant 48 heures avant coupure de l'alimentation électrique du four. Les cristaux ont été extraits du mélange réactionnel par lavage à l'eau puis séchés à l'étuve. Ils se présentaient sous la forme de petites plaquettes translucides.

### II. 2. 2- Enregistrement des intensités diffractées et réduction des données

Un monocristal incolore se présentant sous la forme d'une petite plaquette de dimensions approximatives  $0,22 \times 0,15 \times 0,11$  mm a été isolé de la synthèse et collé sur une tige de verre puis monté sur une tête goniométrique.

La maille élémentaire a pu être déterminée à partir d'images enregistrées avec le détecteur CCD positionné à 36 mm du cristal. Cent six spots sur cent neuf ont pu être indexés et les paramètres de maille affinés sont les suivants :

$$a = 8,7128(2) \text{ \AA}, b = 12,7218(4) \text{ \AA}, c = 8,9377(3) \text{ \AA}.$$

Le groupe d'espace proposé à l'issue de l'examen des extinctions systématiques et de la statistique sur les intensités est Pnma ( $n^\circ 62$ ).

Ce résultat confirme déjà l'isotypie de cette variété polymorphique avec  $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ <sup>23</sup> ou  $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$ <sup>41,42</sup> et montre qu'elle appartient au type III (cf. page 8).

A partir de ces caractéristiques cristallographiques une stratégie d'enregistrement des intensités diffractées a été déterminée par une procédure automatique.

---

<sup>41</sup> A. Katrusiak, F. Kavzmarek, Cryst. Res. Technol., **30**(4) (1995) 501-507.

<sup>42</sup> O.V. Dimitrova, D.A. Ksenofontov, V. Massa, O.V. Yakubovich, G.I. Dorokhova, Vestnik Moskovskogo Universiteta, Geologiya., **3** (2004) 48-55.



## II. 2. 3- Détermination de la structure et affinement

La structure a été résolue par les méthodes directes à l'aide du programme SHELXS-97<sup>33</sup>. L'affinement de la structure a été réalisé sur les  $F^2$ , par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL-97. L'affinement final des coordonnées atomiques et des paramètres de déplacements thermiques anisotropes a conduit, après introduction de l'extinction secondaire, à la valeur finale  $R = 0,039$  pour 1136 réflexions satisfaisant au critère  $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$  ( $R_w = 0,110$ ) pour toutes les réflexions, soit 1194 réflexions). A l'issue de cette étape la carte de densité électronique obtenue lors de la synthèse de Fourier-différence finale s'avère monotone avec  $\Delta\rho_{\text{max}} = 1,60 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$  et  $\Delta\rho_{\text{min}} = -1,11 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ .

Le détail des conditions d'enregistrement, de réduction des données et de l'affinement de la structure est donné dans le tableau I-8. Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacements thermiques anisotropes sont rassemblés dans les tableaux I-9 et I-10 respectivement. Les principales distances inter-atomiques et les angles caractéristiques de la structure  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  orthorhombique sont donnés dans le tableau I-11.

**Tableau I-8:** Conditions d'enregistrement, de réduction des données et de l'affinement de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ .

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule	$\text{YP}_5\text{O}_{14}$
Masse molaire (g)	467,76
Forme du cristal / couleur	Plaquette/ incolore
Taille du cristal (mm)	0,22 x 0,15 x 0,11
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	$\text{Pnma}$ (n°62)
Paramètres de maille	
$a$ (Å)	8,7128(2)
$b$ (Å)	12,7218(4)
$c$ (Å)	8,9377(3)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	990,68(5)
$Z$	4
Densité calculée $\rho$ (Mg.m <sup>-3</sup> )	3,136
Coefficient d'absorption linéaire $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	6,79
Longueur d'onde $\lambda$ (Å) (radiation $\text{MoK}\alpha$ )	0,71073
<b>Mesures d'intensités</b>	
Diffractomètre	Bruker Apex II
Température (K)	296
Nombre de réflexions mesurées	5338
Nombre de réflexions indépendantes	1194 [ $R_{\text{int}} = 0,019$ ]
<b>Résultats de l'affinement</b>	
Affinement	Moindres carrés sur les $F^2$
Nombres de paramètres variables	97
Coefficient d'extinction secondaire	0,004329
Indice de qualité de l'affinement $s(F^2)$	1,22
Facteurs de reliabilité finaux [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	$R = 0,030$ $R_w = 0,110$
Schéma de pondération	$\omega = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0553P)^2 + 6,1916P]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Résidus de densité électronique (e. Å <sup>-3</sup> )	
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$	1,60 / -1,11

**Tableau I-9:** Coordonnées atomiques réduites et paramètres de déplacement thermique équivalents de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ .

<i>Atomes</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)^*$
Y1	0,01827(5)	1/4	0,05695(5)	0,0040(2)
P1	0,4926(1)	0,41755(8)	-0,20202(1)	0,0092(2)
P2	0,4298(2)	1/4	0,00638(2)	0,0105(3)
P3	-0,2446(1)	0,43268(8)	0,22693(1)	0,0092(2)
O1	0,2740(5)	1/4	-0,0587(4)	0,0144(8)
O2	0,5267(3)	0,3469(3)	-0,0644(3)	0,0131(6)
O3	-0,0379(5)	1/4	0,3330(5)	0,0169(9)
O4	-0,1757(4)	0,3731(2)	0,1037(3)	0,0148(6)
O5	0,6148(3)	0,5052(2)	-0,1806(3)	0,0131(6)
O6	0,1567(4)	0,3833(2)	0,1595(3)	0,0156(6)
O7	0,3373(3)	0,4706(2)	-0,1554(3)	0,0131(6)
O8	-0,0068(3)	0,3651(3)	-0,1532(4)	0,0176(7)

$$* U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

**Tableau I-10:** Paramètres de déplacements thermiques anisotropes de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ .

<i>Atomes</i>	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Y1	0,0044(3)	0,0033(2)	0,0042(3)	0	-0,0009(1)	0
P1	0,0092(4)	0,0090(5)	0,0093(5)	-0,0002(3)	-0,0002(3)	-0,0001(3)
P2	0,0120(6)	0,0104(6)	0,0090(6)	0	-0,0004(5)	0
P3	0,0080(4)	0,0088(4)	0,0109(4)	-0,0004(3)	0,0003(3)	-0,0003(3)
O1	0,012(2)	0,016(2)	0,015(2)	0	-0,000(1)	0
O2	0,014(1)	0,011(1)	0,015(1)	-0,003(1)	-0,003(1)	0,006(1)
O3	0,019(2)	0,020(2)	0,011(2)	0	0,001(2)	0
O4	0,014(1)	0,017(1)	0,013(1)	0,003(1)	0,001(1)	-0,003(1)
O5	0,013(1)	0,012(1)	0,014(1)	-0,006(1)	0,003(1)	0,001(1)
O6	0,013(1)	0,015(1)	0,019(1)	-0,002(1)	-0,003(1)	-0,004(1)
O7	0,011(1)	0,013(1)	0,016(1)	0,005(1)	0,002(1)	0,004(1)
O8	0,019(2)	0,020(2)	0,013(1)	0,001(1)	0,001(1)	0,006(1)

$$U_{ij} = -2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2klb^* c^* U_{23}]$$

**Tableau I-11:** Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ .

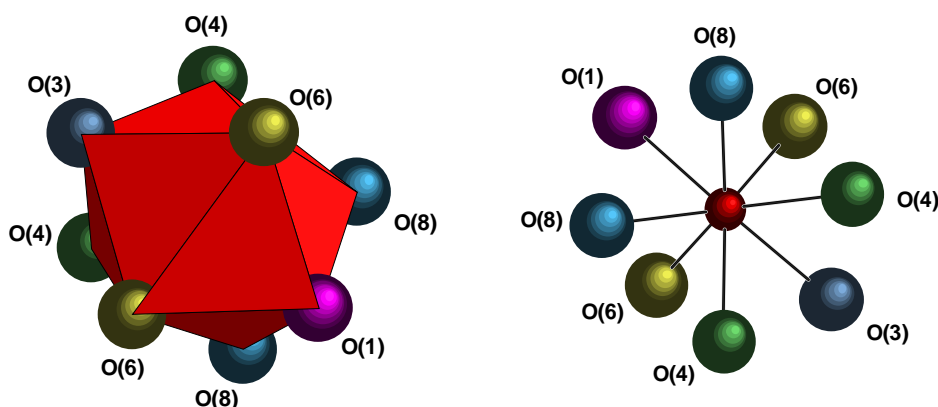
Tétraèdre P(1)O <sub>4</sub>		Angles inter-tétraèdres	
P1—O8 <sup>viii</sup>	1,456(3)	O2—P1—O8 <sup>viii</sup>	116,0(2)
P1—O2	1,552(3)	O5—P1—O8 <sup>viii</sup>	115,8(2)
P1—O5	1,553(3)	O7—P1—O8 <sup>viii</sup>	115,9(2)
P1—O7	1,568(3)	O5—P1—O2	100,8(2)
		O7—P1—O2	101,8(2)
		O7—P1—O5	104,5(2)
Tétraèdre P(2)O <sub>4</sub>			
P2—O3 <sup>v</sup>	1,462(4)	O1—P2—O3 <sup>v</sup>	124,2(3)
P2—O1	1,479(4)	O2—P2—O3 <sup>v</sup>	106,5(2)
P2—O2	1,621(3)	O2 <sup>vi</sup> —P2—O3 <sup>v</sup>	106,5(2)
P2—O2 <sup>vi</sup>	1,621(3)	O2—P2—O1	108,9(2)
		O2 <sup>vi</sup> —P2—O1	108,9(2)
		O2 <sup>vi</sup> —P2—O2	99,0(3)
Tétraèdre P(3)O <sub>4</sub>			
P3—O4	1,466(3)	O6 <sup>ii</sup> —P3—O4	122,5(2)
P3—O6 <sup>ii</sup>	1,471(3)	O7 <sup>iii</sup> —P3—O4	107,6(2)
P3—O7 <sup>iii</sup>	1,605(3)	O5 <sup>vii</sup> —P3—O4	110,6(2)
P3—O5 <sup>vii</sup>	1,609(3)	O7 <sup>iii</sup> —P3—O6 <sup>ii</sup>	107,9(2)
		O5 <sup>vii</sup> —P3—O6 <sup>ii</sup>	105,5(2)
		O5 <sup>vii</sup> —P3—O7 <sup>iii</sup>	100,5(2)
Polyèdre YO <sub>8</sub>			
Y1—O6	2,274(3)		
Y1—O6 <sup>vi</sup>	2,274(3)		
Y1—O4 <sup>vi</sup>	2,342(3)		
Y1—O4	2,342(3)		
Y1—O8 <sup>vi</sup>	2,392(3)		
Y1—O8	2,392(3)		
Y1—O1	2,456(4)		
Y1—O3	2,515(5)		

Code de la symétrie: (i)  $x-1/2, y, -z-1/2$ ; (ii)  $x-1/2, y, -z+1/2$ ; (iii)  $-x, -y+1, -z$ ;  
(iv)  $-x+1/2, -y+1, z-1/2$ ; (v)  $x+1/2, y, -z+1/2$ ; (vi)  $x, -y+1/2, z$ ; (vii)  $-x+1/2, -y+1, z+1/2$ ;  
(viii)  $x+1/2, y, -z-1/2$ .

## II. 2. 4- Description de la structure et discussion

La structure de cette variété orthorhombique de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  est isotype de  $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$  et appartient à ce titre au type structural III des ultraphosphates de formule  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ . Dans cette structure les ions  $\text{Y}^{3+}$  sont en coordinence 8. Leur polyèdre de coordination est un prisme triangulaire bicappé (Figure I-10) d'après les critères proposés par M.A. Porai-Koshits et L.A. Aslanov<sup>26</sup> pour définir la géométrie des polyèdres de coordinence 8. Ce prisme triangulaire bicappé est assez peu distordu d'après les valeurs caractéristiques des angles dièdres obtenues:  $\delta_1 = 0$ ,  $\delta_2 = 18,28^\circ$ ,  $\delta_3 = \delta_4 = 42,87^\circ$ ; valeurs théoriques:  $\delta_1 = 0$ ,  $\delta_2 = 21,7^\circ$ ,  $\delta_3 = \delta_4 = 48,2^\circ$ .

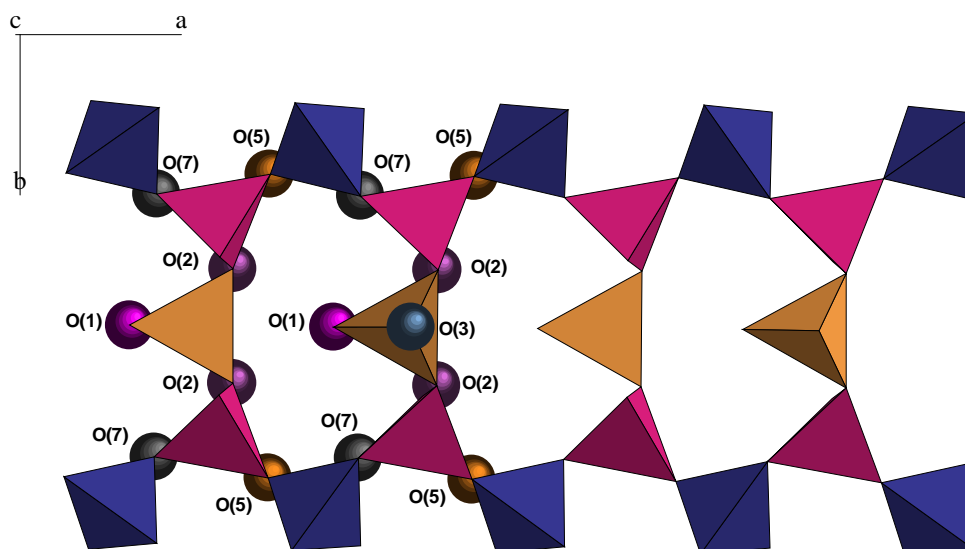
Au sein de ce polyèdre de coordination les distances Y-O s'échelonnent de 2,274 Å à 2,515 Å, la distance moyenne  $\langle \text{Y-O} \rangle$  étant égale à 2,373 Å ( $d_{\text{Shannon}} = 2,419$  Å).



**Figure I-10:** Polyèdre de coordination de l'yttrium.

Tout comme dans la variété monoclinique précédemment étudiée, les tétraèdres  $\text{PO}_4$  se scindent en deux groupes d'après leur mode de connexion. Ainsi les tétraèdres  $\text{P}(1)\text{O}_4$  constituent le premier groupe et sont des tétraèdres ternaires ou  $\text{Q}^3$  partageant trois de leurs atomes d'oxygène avec trois autres groupements  $\text{PO}_4$ . Au sein de ces tétraèdres les distances P-O varient de 1,456 Å à 1,568 Å. Ces tétraèdres sont donc géométriquement très proches de leurs homologues dans la variété monoclinique. Les tétraèdres  $\text{P}(2)\text{O}_4$  et  $\text{P}(3)\text{O}_4$  sont des tétraèdres internes ou  $\text{Q}^2$  au sein desquels on observe deux distances P-O courtes et deux distances P-O nettement plus longues. Ces deux tétraèdres sont eux aussi géométriquement très proches de leurs homologues de la variété monoclinique.

Ces groupements tétraédriques  $\text{PO}_4^{3-}$  forment par mise en commun de sommets des anions  $(\text{P}_5\text{O}_{14})^{5-}$  se présentant sous forme de rubans (Figure I-11). Ces rubans sont eux-mêmes constitués de deux chaînes infinies  $(\text{PO}_3)_n$  parallèles à la direction  $a$  et connectées entre elles par des tétraèdres  $\text{P}(2)\text{O}_4$  isolés et alternant en position "up" et "down". L'unité structurale de répétition dans ces rubans est un motif  $\text{P}_{10}\text{O}_{28}$ .



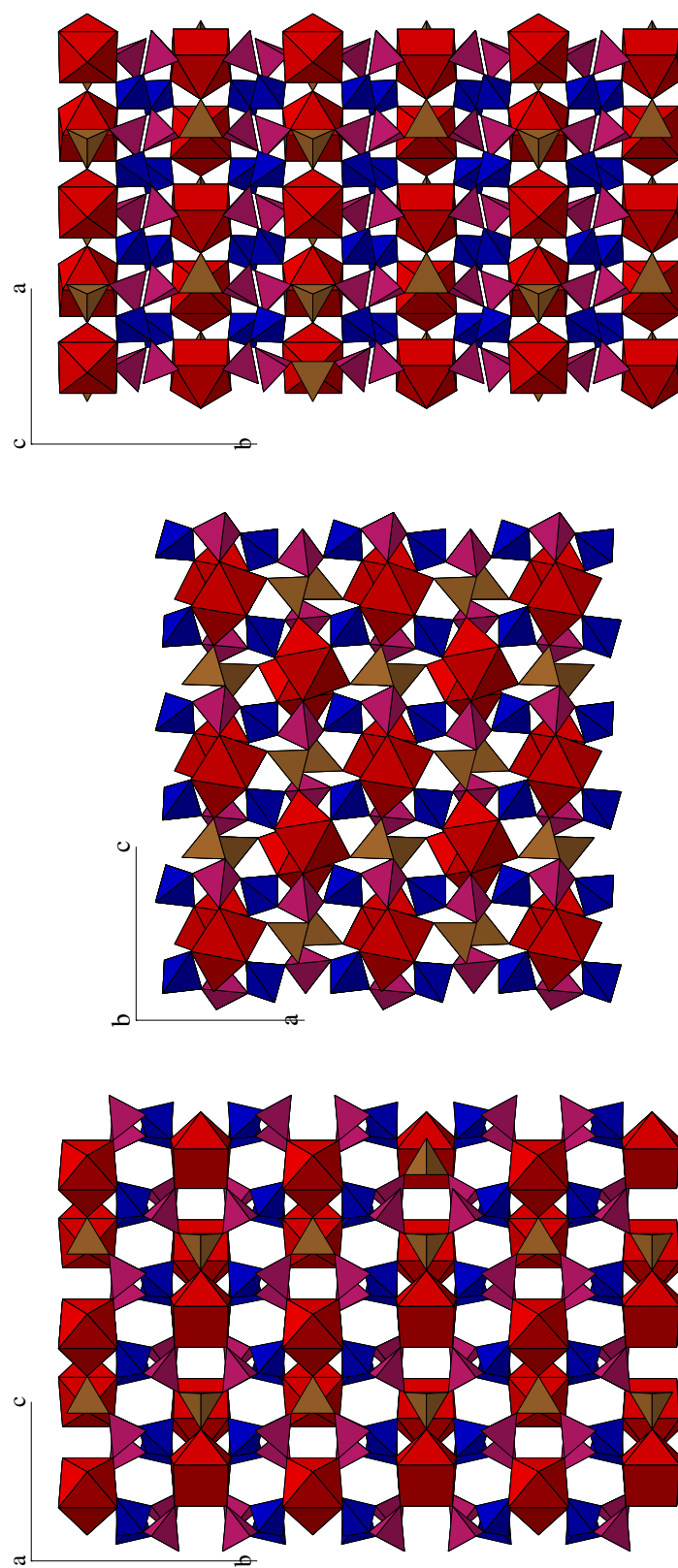
**Figure I-11:** Projection suivant l'axe  $c$  du ruban infini  $(\text{P}_5\text{O}_{14})^{3-}$ .

La structure tridimensionnelle de cette forme orthorhombique de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  peut donc être considérée comme étant constituée de rubans  $(\text{P}_5\text{O}_{14})^{3-}$  isolés les uns des autres et reliés entre eux par des polyèdres  $\text{YO}_8$  par mise en commun de sommets exclusivement (Figure I-12).

Les polyèdres  $\text{YO}_8$  sont ainsi isolés les uns des autres. Chaque polyèdre  $\text{YO}_8$  est lié à six tétraèdres internes de type  $\text{Q}^2$  et à deux tétraèdres ternaires de type  $\text{Q}^3$ .

Plus précisément les polyèdres  $\text{YO}_8$  situés dans les miroirs  $m$  de la structure sont liés, dans le plan des miroirs en  $y = \frac{1}{4}$  et  $y = \frac{3}{4}$  aux tétraèdres  $\text{P}(2)\text{O}_4$  par l'intermédiaire des atomes d'oxygène  $\text{O}(1)$  et  $\text{O}(3)$ . Ils sont reliés de part et d'autre de ces miroirs à quatre tétraèdres  $\text{P}(3)\text{O}_4$  par l'intermédiaire des atomes d'oxygène  $\text{O}(4)$  et  $\text{O}(6)$  et à deux tétraèdres  $\text{P}(1)\text{O}_4$  par les atomes d'oxygène  $\text{O}(8)$ .

Cet enchainement polyédrique tridimensionnel laisse apparaître des canaux pseudo-hexagonaux parallèlement à la direction cristallographique  $[1\ 0\ 0]$ .



**Figure I-12:** Projection de la structure  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  orthorhombique selon les trois directions cristallographiques primitives

### **III- Etudes structurales sur monocristaux des variétés monocliniques de type II (C2/c) de $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ et $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$**

#### **III. 1- Synthèse des monocristaux**

Des cristaux de cette variété monoclinique C2/c des ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$ ) ont été obtenus par synthèse dans l'état solide à partir de l'oxyde  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$ ) et de l'hydrogénophosphate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  pris dans le rapport molaire  $\text{P/Ln} = 30$  et en présence de carbonate de rubidium. Les mélanges des réactifs finement broyés ont été préchauffés à  $200^\circ\text{C}$  pendant 12 heures puis portés à  $450^\circ\text{C}$ , température à laquelle ils ont été maintenus pendant 48 heures.

A l'issue du refroidissement, les échantillons ont été lavés à l'eau chaude pour éliminer l'excès d'anhydride phosphorique  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Parmi les espèces présentes, de petites plaquettes translucides correspondaient à cette nouvelle variété cristallographique des ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$ ).

#### **III. 2- Enregistrement des intensités diffractées et réduction des données**

##### **III. 2. 1- $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$**

Un monocristal translucide se présentant sous la forme d'une plaquette mince de dimensions approximatives  $0,040 \times 0,117 \times 0,237 \text{ mm}$  a été sélectionné et collé sur une baguette de verre puis monté sur une tête goniométrique.

Après une collecte de 36 images réalisée à l'aide d'un diffractomètre Bruker APEX II équipé d'un détecteur CCD, une maille élémentaire triclinique de paramètres approximatifs  $a = 8,99 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,13 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,42 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 74,60^\circ$ ,  $\beta = 74,86^\circ$ ,  $\gamma = 60,60^\circ$  ( $V = 1050 \text{ \AA}^3$ ) a été trouvée à partir de l'indexation de 21 spots sur 24 issus de ces images. Une extension manuelle du nombre de spots jusqu'à 76 spots a permis après indexation de 75 d'entre eux d'obtenir une maille élémentaire monoclinique assortie d'un réseau C et de paramètres approximatifs  $a = 12,94 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,81 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,52 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91,37^\circ$  ( $V = 2076 \text{ \AA}^3$ ), double de la précédente.

A partir de ces données une stratégie de mesure a pu être définie et affinée jusqu'à une intégralité de 100% et une redondance de 4. Cinq séries d'images ont été obtenues à



partir de balayages oméga et phi. A l'issue de cette collecte l'intégration des images a permis d'obtenir un total de 13887 réflexions dont 2697 réflexions uniques ont été extraites avec un facteur de reliabilité  $R_{\text{sym}} = 0,030$ . Une correction d'absorption empirique basée sur une approche multi-scans a été appliquée à ces données ( $R_{\text{int}} = 0,0446$ ,  $R_{\text{sigma}} = 0,023$ ).

A l'issue de la collecte des données l'affinement des paramètres de maille à partir de 3809 réflexions a conduit aux valeurs suivantes:

$$a = 12,9401(3) \text{ \AA}, b = 12,8216(2) \text{ \AA}, c = 12,5147(2) \text{ \AA}, \beta = 91,351(2)^\circ \text{ (V} = 2075,77 \text{ \AA}^3\text{)}$$

L'examen de ces données a conduit, après le test de centrosymétrie, au groupe d'espace  $C2/c$  (n°15).

### III. 2. 2- $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$

Comme dans le cas de l'euprimum le cristal se présentait sous forme d'une plaquette translucide de dimensions approximatives 0,133 x 0,212 x 0,354mm. A l'issue de la collecte de 36 images une maille monoclinique  $C2/c$  de paramètres approximatifs  $a = 12,922 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,813 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,496 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91,316^\circ$  a été obtenue. A partir de ces données la stratégie de mesure à permis d'enregistrer 3268 images par des balayages en  $\Omega$  et  $\Psi$ . L'intégration de ces images a permis d'obtenir au total 50090 réflexions dont 14375 réflexions uniques ont été extraites ( $R_{\text{sym}} = 0,0417$ ). Une correction d'absorption empirique basée sur une approche multi-scans a été appliquée à ces données ( $R_{\text{int}} = 0,0303$ ). L'examen de ces données a conduit sans ambiguïté au groupe d'espace  $C2/c$  (n°15).

### III. 3- Détermination des structures et affinements

Les structures ont pu être résolues à partir de ces données, par les méthodes directes, à l'aide du programme SHELXS. Les derniers atomes d'oxygène ont pu être localisés à partir de synthèses de Fourier-différence. Les structures ont été affinées jusqu'à  $R = 0,0273$  pour 2624 réflexions satisfaisant au critère  $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$  dans le cas de l'euprimum et  $R = 0,023$  pour 11652 réflexions ( $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$ ) pour le gadolinium.

Les détails de l'enregistrement des intensités diffractées et de l'affinement des structures sont mentionnés dans les tableaux I-12 et I-13. Les coordonnées atomiques sont données dans les tableaux I-14 et I-15. Les paramètres de déplacements thermiques anisotropes sont rassemblés dans les tableaux I-16 et I-17. Les distances interatomiques et les principaux angles de liaisons sont donnés dans les tableaux I-18 et I-19.

**Tableau I-12:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement des intensités et résultats de l'affinement de  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$  monoclinique C2/c.

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule	$\text{EuP}_5\text{O}_{14}$
Masse molaire (g)	530,8013
Taille du cristal (mm)	0,040 x 0,117 x 0,237
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c (n°15)
Paramètres de maille	
$a$ (Å)	12,9401(2)
$b$ (Å)	12,8216(2)
$c$ (Å)	12,5147(2)
$\beta$ (°)	91,351 (1)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2075,77(6)
$Z$	8
Densité calculée $\rho$ (Mg.m <sup>-3</sup> )	3,397
Coefficient d'absorption linéaire $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	6,95
Longueur d'onde $\lambda$ (Å) (radiation MoK $\alpha$ )	0,71073
<b>Enregistrement des données</b>	
Diffractomètre	Bruker APEX II CCD
Source de radiation	Tube scellé à foyer fin
Monochromateur	Graphite
Résolution du détecteur (pixels.mm <sup>-1</sup> )	8,3333
Température (K)	296(2)
Type de balayage	$\omega$ -2 $\theta$
Correction d'absorption	Multi-scans (SADABS, Sheldrick 2008)
Facteurs de transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0,5738 / 0,7456
Domaine angulaire exploré (°), $\theta_{\min} / \theta_{\max}$	2,2 – 27,6
Domaine de variation des indices	$-16 \leq h \leq 16$ , $-16 \leq k \leq 16$ , $-16 \leq l \leq 16$
Nombre de réflexions mesurées	10987
Nombre de réflexions indépendantes	2397 [ $R_{\text{int}} = 0,0446$ ]
Nombre de réflexions utilisées [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1902
<b>Affinement et résultats</b>	
Affinement	Moindres carrés sur les $F^2$
Nombres de paramètres variables	183
Coefficient d'extinction secondaire	0,00010(4)
Indice de qualité de l'affinement $s(F^2)$	1,06
Facteurs de fiabilité finaux [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	$R = 0,023$ $R_w = 0,055$
Schéma de pondération	$\omega = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,020P)^2 + 9,877P]$ où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Résidus de densité électronique (e.Å <sup>-3</sup> )	
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	0,96 / -0,66

**Tableau I-13:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement des intensités et résultats de l'affinement de  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  monoclinique  $C2/c$ .

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule	$\text{GdP}_5\text{O}_{14}$
Masse molaire (g)	536,10
Taille du cristal (mm)	0,133 x 0,212 x 0,354
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$C2/c$ (n°15)
Paramètres de maille	
$a$ (Å)	12,92440(10)
$b$ (Å)	12,80960(10)
$c$ (Å)	12,49470(10)
$\beta$ (°)	91,31
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2068,04(3)
$Z$	8
Densité calculée $\rho$ (Mg.m <sup>-3</sup> )	3,444
Coefficient d'absorption linéaire $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	7,28
Longueur d'onde $\lambda$ (Å) (radiation $\text{MoK}\alpha$ )	0,71073
<b>Enregistrement des données</b>	
Diffractomètre	Bruker APEX II CCD
Source de radiation	Tube scellé à foyer fin
Monochromateur	Graphite
Résolution du détecteur (pixels.mm <sup>-1</sup> )	8,3333
Température (K)	296(2)
Type de balayage	$\omega$ -2 $\theta$
Correction d'absorption	Multi-scans (SADABS, Sheldrick 2008)
Facteurs de transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0,5607 / 0,7512
Domaine angulaire exploré (°), $\theta_{\min} / \theta_{\max}$	2,2 – 57,0
Domaine de variation des indices	$-30 \leq h \leq 29$ , $-30 \leq k \leq 30$ , $-29 \leq l \leq 28$
Nombre de réflexions mesurées	49175
Nombre de réflexions indépendantes	14031 [ $R_{\text{int}} = 0,030$ ]
Nombre de réflexions utilisées [ $I > 2\sigma(I)$ ]	11652
<b>Affinement et résultats</b>	
Affinement	Moindres carrés sur les $F^2$
Nombres de paramètres variables	182
Indice de qualité de l'affinement $s(F^2)$	1,15
Facteurs de reliabilité finaux [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	$R = 0,023$ $R_w = 0,072$
Schéma de pondération	$\omega = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,029P)^2 + 2,6559P]$ où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Résidus de densité électronique (e.Å <sup>-3</sup> )	
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	1,60 / -3,77

**Tableau I-14:** Coordonnées atomiques réduites et paramètres de déplacement thermique équivalents de  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ .

<i>Atomes</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} (\text{\AA}^2)^*$
Eu1	0	-0,47630 (2)	1/4	0,00565 (9)
Eu2	0	0,03135 (2)	3/4	0,00556 (9)
P1	-0,14870 (9)	-0,53327 (9)	0,00087 (10)	0,0079 (2)
P2	-0,14839 (9)	-0,33246 (9)	0,89648 (9)	0,0071 (2)
P3	-0,02486 (9)	-0,15430 (9)	0,96817 (9)	0,0070 (2)
P4	-0,18095 (9)	-0,13906 (8)	0,60800 (9)	0,0064 (2)
P5	-0,31777 (8)	-0,25163 (9)	0,75794 (9)	0,0079 (2)
O1	-0,1187 (3)	-0,5347 (2)	0,1139 (3)	0,0143 (8)
O2	-0,0912 (2)	-0,1990 (2)	0,5538 (3)	0,0101 (7)
O3	-0,1517 (2)	-0,0527 (2)	0,6777 (3)	0,0120 (7)
O4	-0,1955 (2)	-0,4183 (2)	0,9697 (3)	0,0102 (7)
O5	-0,2383 (2)	-0,2296 (2)	0,6631 (3)	0,0124 (7)
O6	-0,0606 (2)	-0,0992 (2)	0,8711 (3)	0,0125 (7)
O7	0,0883 (2)	-0,6289 (2)	0,1920 (3)	0,0122 (7)
O8	-0,3808 (3)	-0,1600 (3)	0,7795 (3)	0,0182 (8)
O9	-0,0857 (2)	-0,2631 (2)	0,9775 (2)	0,0091 (7)
O10	0,1366 (3)	0,1467 (3)	0,7312 (3)	0,0169 (8)
O11	-0,2414 (2)	-0,2626 (2)	0,8618 (3)	0,0108 (7)
O12	-0,2513 (2)	-0,6043 (2)	0,9909 (3)	0,0103 (7)
O13	-0,0772 (2)	-0,4346 (2)	0,4173 (3)	0,0132 (7)
O14	-0,0252 (3)	-0,1060 (3)	0,0737 (3)	0,0162 (8)

$$* U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

**Tableau I-15:** Coordonnées atomiques réduites et paramètres de déplacement thermique équivalents de  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ .

<i>Atomes</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} (\text{\AA}^2)^*$
Gd1	1/2	-0,022927 (6)	1/4	0,00656 (1)
Gd2	0	0,031449 (5)	1/4	0,00594 (1)
P1	0,14842 (3)	-0,53335 (3)	-0,00089 (3)	0,00820 (4)
P2	0,14866 (2)	-0,33226 (2)	0,10332 (3)	0,00720 (4)
P3	0,02505 (3)	-0,15354 (3)	0,03188 (3)	0,00703 (4)
P4	-0,18120 (2)	-0,13846 (2)	0,10817 (3)	0,00641 (4)
P5	0,31852 (3)	-0,25090 (2)	0,24193 (3)	0,00791 (4)
O1	0,25141 (8)	-0,60358 (9)	0,00903 (7)	0,01160 (14)
O2	0,19539 (8)	-0,41806 (7)	0,02942 (9)	0,01136 (13)
O3	0,08611 (8)	-0,26257 (8)	0,02202 (8)	0,01054 (12)
O4	0,24228 (9)	-0,26245 (8)	0,13780 (9)	0,01244 (14)
O5	-0,09079 (7)	-0,19847 (8)	0,05411 (9)	0,01119 (13)
O6	0,23892 (10)	-0,22936 (9)	0,33699 (10)	0,01408 (16)
O7	0,38240 (10)	0,03497 (10)	0,11409 (9)	0,01547 (17)
O8	0,57688 (9)	-0,06540 (9)	0,08338 (9)	0,01434 (15)
O9	0,41127 (9)	0,12883 (9)	0,30789 (9)	0,01410 (15)
O10	0,02585 (10)	0,10495 (10)	0,42596 (9)	0,01609 (17)
O11	-0,06112 (8)	-0,09829 (9)	0,37067 (9)	0,01312 (15)
O12	-0,15230 (8)	-0,05185 (8)	0,17803 (9)	0,01258 (14)
O13	0,38161 (10)	-0,15875 (11)	0,21954 (11)	0,0186 (2)
O14	0,13513 (10)	0,14771 (10)	0,23065 (11)	0,01732 (19)

$$* U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

**Tableau I-16:** Paramètres de déplacements thermiques anisotropes de  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ .

Atomes	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Eu1	0,00524 (16)	0,00560 (15)	0,00609 (17)	0	-0,00054 (12)	0
Eu2	0,00511 (16)	0,00492 (15)	0,00663 (17)	0	-0,00064 (12)	0
P1	0,0073 (5)	0,0078 (5)	0,0084 (6)	-0,0021 (4)	-0,0010 (4)	0,0005 (4)
P2	0,0067 (5)	0,0056 (5)	0,0090 (6)	0,0002 (4)	-0,0009 (4)	0,0003 (4)
P3	0,0065 (5)	0,0065 (5)	0,0080 (6)	-0,0009 (4)	0,0002 (4)	-0,0007 (4)
P4	0,0047 (5)	0,0065 (5)	0,0080 (6)	-0,0002 (4)	-0,0008 (4)	0,0001 (4)
P5	0,0057 (5)	0,0081 (5)	0,0099 (5)	-0,0002 (5)	-0,0002 (4)	0,0025 (5)
O1	0,0146 (17)	0,0186 (17)	0,0095 (18)	-0,0048 (15)	-0,0051 (14)	0,0019 (14)
O2	0,0043 (15)	0,0086 (15)	0,0175 (19)	-0,0003 (13)	0,0025 (13)	-0,0027 (13)
O3	0,0099 (16)	0,0115 (16)	0,0145 (18)	-0,0014 (13)	-0,0028 (13)	-0,0038 (13)
O4	0,0095 (16)	0,0069 (15)	0,0143 (17)	-0,0009 (13)	-0,0002 (13)	-0,0003 (13)
O5	0,0125 (16)	0,0104 (17)	0,0145 (18)	-0,0035 (13)	0,0064 (13)	0,0000 (13)
O6	0,0123 (17)	0,0132 (16)	0,0119 (18)	-0,0036 (13)	-0,0024 (14)	0,0041 (13)
O7	0,0150 (17)	0,0104 (16)	0,0114 (17)	0,0047 (14)	0,0063 (13)	0,0001 (13)
O8	0,0174 (19)	0,0204 (18)	0,017 (2)	0,0137 (15)	0,0009 (15)	0,0025 (15)
O9	0,0086 (15)	0,0074 (15)	0,0113 (16)	-0,0043 (13)	-0,0022 (12)	0,0028 (13)
O10	0,0187 (18)	0,0137 (17)	0,018 (2)	-0,0083 (15)	0,0011 (15)	-0,0001 (14)
O11	0,0091 (15)	0,0092 (16)	0,0138 (17)	0,0027 (13)	-0,0032 (13)	-0,0011 (13)
O12	0,0099 (15)	0,0108 (15)	0,0100 (17)	-0,0039 (14)	-0,0015 (12)	0,0015 (13)
O13	0,0127 (17)	0,0121 (16)	0,0151 (18)	-0,0015 (14)	0,0027 (14)	-0,0039 (14)
O14	0,0187 (18)	0,0202 (18)	0,0098 (18)	-0,0033 (15)	0,0000 (14)	-0,0054 (14)

$$U_{ij} = -2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2klb^*c^* U_{23}]$$

**Tableau I-17:** Paramètres de déplacements thermiques anisotropes de  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ .

Atomes	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Gd1	0,00664 (2)	0,00705 (2)	0,00599 (2)	0	-0,00014 (2)	0
Gd2	0,00622 (2)	0,00583 (2)	0,00573 (2)	0	-0,00058 (2)	0
P1	0,00860 (11)	0,00898 (10)	0,00696 (10)	0,00234 (8)	-0,00084 (8)	-0,00038 (8)
P2	0,00682 (10)	0,00703 (9)	0,00775 (9)	-0,00048 (7)	-0,00025 (8)	0,00017 (7)
P3	0,00697 (10)	0,00780 (9)	0,00630 (9)	0,00131 (7)	0,00009 (7)	0,00052 (7)
P4	0,00554 (9)	0,00660 (9)	0,00708 (9)	-0,00005 (7)	0,00004 (7)	0,00040 (7)
P5	0,00645 (10)	0,00811 (10)	0,00916 (10)	-0,00010 (7)	-0,00005 (8)	-0,00186 (8)
O1	0,0125 (3)	0,0129 (3)	0,0093 (3)	0,0061 (3)	-0,0031 (3)	-0,0012 (2)
O2	0,0118 (3)	0,0082 (3)	0,0142 (3)	0,0014 (2)	0,0029 (3)	-0,0014 (2)
O3	0,0108 (3)	0,0107 (3)	0,0101 (3)	0,0048 (2)	-0,0023 (2)	-0,0015 (2)
O4	0,0109 (3)	0,0143 (3)	0,0120 (3)	-0,0046 (3)	-0,0036 (3)	0,0007 (3)
O5	0,0070 (3)	0,0108 (3)	0,0159 (4)	0,0007 (2)	0,0024 (2)	-0,0022 (3)
O6	0,0169 (4)	0,0103 (3)	0,0154 (4)	0,0026 (3)	0,0076 (3)	-0,0021 (3)
O7	0,0163 (4)	0,0208 (4)	0,0090 (3)	0,0056 (3)	-0,0053 (3)	-0,0011 (3)
O8	0,0164 (4)	0,0135 (3)	0,0133 (3)	-0,0013 (3)	0,0057 (3)	-0,0013 (3)
O9	0,0177 (4)	0,0127 (3)	0,0121 (3)	0,0050 (3)	0,0052 (3)	0,0000 (3)
O10	0,0203 (5)	0,0183 (4)	0,0097 (3)	-0,0021 (3)	0,0006 (3)	-0,0068 (3)
O11	0,0119 (3)	0,0149 (3)	0,0125 (3)	-0,0017 (3)	-0,0017 (3)	0,0061 (3)
O12	0,0107 (3)	0,0130 (3)	0,0139 (3)	-0,0018 (3)	-0,0017 (3)	-0,0059 (3)
O13	0,0181 (5)	0,0199 (5)	0,0177 (4)	-0,0123 (4)	0,0004 (4)	-0,0019 (4)
O14	0,0184 (4)	0,0153 (4)	0,0183 (4)	-0,0105 (3)	0,0010 (4)	0,0004 (3)

$$U_{ij} = -2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2klb^*c^* U_{23}]$$

**Tableau I-18:** Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ .

<b>Tétraèdre P(1)O<sub>4</sub></b>			
P1—O7	1,458 (3)	O7—P1—O8 <sup>viii</sup>	121,9 (2)
P1—O8 <sup>viii</sup>	1,472 (4)	O7—P1—O1	105,55 (19)
P1—O1	1,612 (3)	O8 <sup>viii</sup> —P1—O1	108,46 (19)
P1—O2	1,638 (3)	O7—P1—O2	109,35 (19)
		O8 <sup>viii</sup> —P1—O2	108,54 (19)
		O1—P1—O2	101,01 (16)
<b>Tétraèdre P(2)O<sub>4</sub></b>			
P2—O9 <sup>vii</sup>	1,455 (3)	O9 <sup>vii</sup> —P2—O4	114,08 (19)
P2—O4	1,555 (3)	O9 <sup>vii</sup> —P2—O3	114,15 (19)
P2—O3	1,561 (3)	O4—P2—O3	103,89 (17)
P2—O2	1,564 (3)	O9 <sup>vii</sup> —P2—O2	115,40 (19)
		O4—P2—O2	105,00 (18)
		O3—P2—O2	102,96 (17)
<b>Tétraèdre P(3)O<sub>4</sub></b>			
P3—O13	1,458 (3)	O10—P3—O11	122,4 (2)
P3—O11	1,471 (3)	O10—P3—O3	106,89 (19)
P3—O3	1,607 (3)	O11—P3—O3	109,39 (17)
P3—O5 <sup>i</sup>	1,636 (3)	O10—P3—O5 <sup>i</sup>	108,86 (19)
		O11—P3—O5 <sup>i</sup>	107,58 (19)
		O3—P3—O5 <sup>i</sup>	99,27 (16)
<b>Tétraèdre P(4)O<sub>4</sub></b>			
P4—O12	1,455 (3)	O12—P4—O6	115,1 (2)
P4—O6	1,548 (3)	O12—P4—O1 <sup>ix</sup>	112,98 (18)
P4—O5	1,562 (3)	O6—P4—O1 <sup>ix</sup>	107,46 (18)
P4—O1 <sup>ix</sup>	1,565 (3)	O12—P4—O5	116,74 (18)
		O6—P4—O5	101,17 (18)
		O1 <sup>ix</sup> —P4—O5	101,86 (18)
<b>Tétraèdre P(5)O<sub>4</sub></b>			
P5—O13	1,459 (3)	O13—P5—O14 <sup>x</sup>	122,3 (2)
P5—O14 <sup>x</sup>	1,466 (3)	O13—P5—O6	111,3 (2)
P5—O6	1,614 (4)	O14 <sup>x</sup> —P5—O6	104,37 (19)
P5—O4	1,620 (3)	O13—P5—O4	104,74 (18)
		O14 <sup>x</sup> —P5—O4	109,92 (18)
		O6—P5—O4	102,58 (17)



**Polyèdre Eu(1)O<sub>8</sub>**

Eu1—O13 <sup>iv</sup>	2,354 (3)
Eu1—O13 <sup>v</sup>	2,354 (3)
Eu1—O7	2,387 (3)
Eu1—O7 <sup>vi</sup>	2,387 (3)
Eu1—O9 <sup>vi</sup>	2,387 (3)
Eu1—O9	2,387 (3)
Eu1—O8	2,401 (3)
Eu1—O8 <sup>vi</sup>	2,401 (4)

**Polyèdre Eu(2)O<sub>8</sub>**

Eu2—O14	2,321 (3)
Eu2—O14 <sup>i</sup>	2,321 (3)
Eu2—O12	2,398 (3)
Eu2—O12 <sup>i</sup>	2,398 (3)
Eu2—O11 <sup>i</sup>	2,402 (3)
Eu2—O11	2,402 (3)
Eu2—O10 <sup>ii</sup>	2,420 (3)
Eu2—O10 <sup>iii</sup>	2,420 (3)

**Angles inter-tétraèdres**

P4 <sup>xii</sup> —O1—P1	131,9 (2)
P2—O2—P1	128,7 (2)
P2—O3—P3	134,0 (2)
P2—O4—P5	136,7 (2)
P4—O5—P3 <sup>i</sup>	126,5 (2)
P4—O6—P5	141,2 (2)
P1—O7—Eu1	147,2 (2)

P1 <sup>xiii</sup> —O8—Eu1	147,00 (19)
P2 <sup>vii</sup> —O9—Eu1	141,1 (2)
P3—O10—Eu2 <sup>ii</sup>	171,9 (2)
P3—O11—Eu2	139,03 (18)
P4—O12—Eu2	140,1 (2)
P5—O13—Eu1 <sup>v</sup>	159,3 (2)
P5 <sup>xi</sup> —O14—Eu2	147,9 (2)

Code de la symétrie: (i)  $-x, y, -z+3/2$ ; (ii)  $-x, -y, -z+2$ ; (iii)  $x, -y, z-1/2$ ; (iv)  $x+1/2, -y-1/2, z+1/2$ ; (v)  $-x-1/2, -y-1/2, -z+2$ ; (vi)  $-x, y, -z+5/2$ ; (vii)  $-x, -y-1, -z+2$ ; (viii)  $x, -y-1, z-1/2$ ; (ix)  $-x-1/2, y+1/2, -z+3/2$ ; (x)  $x-1/2, y-1/2, z$ ; (xi)  $x+1/2, y+1/2, z$ ; (xii)  $-x-1/2, y-1/2, -z+3/2$ ; (xiii)  $x, -y-1, z+1/2$ .

**Tableau I-19:** Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ .

<b>Tétraèdre P(1)O<sub>4</sub></b>			
P1—O7 <sup>iv</sup>	1,4608 (11)	O7 <sup>iv</sup> —P1—O8 <sup>v</sup>	121,71 (8)
P1—O8 <sup>v</sup>	1,4753 (12)	O7 <sup>iv</sup> —P1—O1	105,87 (6)
P1—O1	1,6090 (10)	O8 <sup>v</sup> —P1—O1	108,68 (7)
P1—O2	1,6378 (10)	O7 <sup>iv</sup> —P1—O2	109,16 (7)
		O8 <sup>v</sup> —P1—O2	108,72 (6)
		O1—P1—O2	100,64 (6)
<b>Tétraèdre P(2)O<sub>4</sub></b>			
P2—O9 <sup>iii</sup>	1,4554 (11)	O9 <sup>iii</sup> —P2—O4	114,17 (7)
P2—O4	1,5573 (11)	O9 <sup>iii</sup> —P2—O3	114,49 (7)
P2—O3	1,5636 (10)	O4—P2—O3	103,82 (6)
P2—O2	1,5655 (10)	O9 <sup>iii</sup> —P2—O2	115,36 (6)
		O4—P2—O2	104,99 (6)
		O3—P2—O2	102,61 (6)
<b>Tétraèdre P(3)O<sub>4</sub></b>			
P3—O10 <sup>vii</sup>	1,4628 (11)	O10 <sup>vii</sup> —P3—O11 <sup>i</sup>	122,29 (8)
P3—O11 <sup>i</sup>	1,4747 (10)	O10 <sup>vii</sup> —P3—O3	106,63 (7)
P3—O3	1,6104 (10)	O11 <sup>i</sup> —P3—O3	109,46 (6)
P3—O5	1,6336 (10)	O10 <sup>vii</sup> —P3—O5	109,22 (7)
		O11 <sup>i</sup> —P3—O5	107,60 (6)
		O3—P3—O5	99,21 (6)
<b>Tétraèdre P(4)O<sub>4</sub></b>			
P4—O12	1,4551 (10)	O12—P4—O6 <sup>i</sup>	115,27 (7)
P4—O6 <sup>i</sup>	1,5510 (11)	O12—P4—O1 <sup>vi</sup>	112,84 (6)
P4—O1 <sup>vi</sup>	1,5631 (9)	O6 <sup>i</sup> —P4—O1 <sup>vi</sup>	107,45 (7)
P4—O5	1,5647 (10)	O12—P4—O5	116,71 (6)
		O6 <sup>i</sup> —P4—O5	101,15 (6)
		O1 <sup>vi</sup> —P4—O5	101,92 (6)
<b>Tétraèdre P(5)O<sub>4</sub></b>			
P5—O13	1,4653 (12)	O13—P5—O14 <sup>iii</sup>	122,11 (9)
P5—O14 <sup>iii</sup>	1,4676 (12)	O13—P5—O6	111,71 (7)
P5—O6	1,6127 (11)	O14 <sup>iii</sup> —P5—O6	104,08 (7)
P5—O4	1,6208 (11)	O13—P5—O4	104,54 (7)
		O14 <sup>iii</sup> —P5—O4	110,13 (7)
		O6—P5—O4	102,74 (7)

Polyèdre $\text{Gd}(1)\text{O}_8$		Polyèdre $\text{Gd}(2)\text{O}_8$	
Gd1—O13 <sup>ii</sup>	2,3423 (11)	Gd2—O14 <sup>i</sup>	2,3121 (11)
Gd1—O13	2,3424 (11)	Gd2—O14	2,3121 (11)
Gd1—O7 <sup>ii</sup>	2,3720 (10)	Gd2—O11 <sup>i</sup>	2,3903 (10)
Gd1—O7	2,3720 (10)	Gd2—O11	2,3903 (10)
Gd1—O9	2,3780 (10)	Gd2—O12 <sup>i</sup>	2,3961 (10)
Gd1—O9 <sup>ii</sup>	2,3781 (10)	Gd2—O12	2,3961 (10)
Gd1—O8 <sup>ii</sup>	2,3899 (11)	Gd2—O10 <sup>i</sup>	2,4079 (10)
Gd1—O8	2,3899 (11)	Gd2—O10	2,4080 (10)
Angles inter-tétraèdres			
P4 <sup>x</sup> —O1—P1	131,75 (7)	P1 <sup>viii</sup> —O8—Gd1	146,95 (7)
P2—O2—P1	128,57 (7)	P2 <sup>ix</sup> —O9—Gd1	141,31 (7)
P2—O3—P3	133,82 (7)	P3 <sup>xi</sup> —O10—Gd2	171,40 (8)
P2—O4—P5	136,78 (8)	P3 <sup>i</sup> —O11—Gd2	138,73 (6)
P4—O5—P3	126,63 (7)	P4—O12—Gd2	139,65 (7)
P4 <sup>i</sup> —O6—P5	140,82 (8)	P5—O13—Gd1	158,70 (9)
P1 <sup>iv</sup> —O7—Gd1	147,66 (7)	P5 <sup>ix</sup> —O14—Gd2	148,32 (9)

Code de la symétrie: (i)  $-x, y, -z+1/2$ ; (ii)  $-x+1, y, -z+1/2$ ; (iii)  $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (iv)  $-x+1/2, -y-1/2, -z$ ; (v)  $x-1/2, y-1/2, z$ ; (vi)  $x-1/2, y+1/2, z$ ; (vii)  $x, -y, z-1/2$ ; (viii)  $x+1/2, y+1/2, z$ ; (ix)  $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ ; (x)  $x+1/2, y-1/2, z$ ; (xi)  $x, -y, z+1/2$ .

### III. 4- Discussion

Ces structures étant isotypes de la forme monoclinique  $\text{C2/c}$  de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  décrite en détail au paragraphe II-1, nous ne donnerons pas ici de description générale de la structure de ces deux composés. Nous nous contenterons d'analyser les détails structuraux qui leur sont propres.

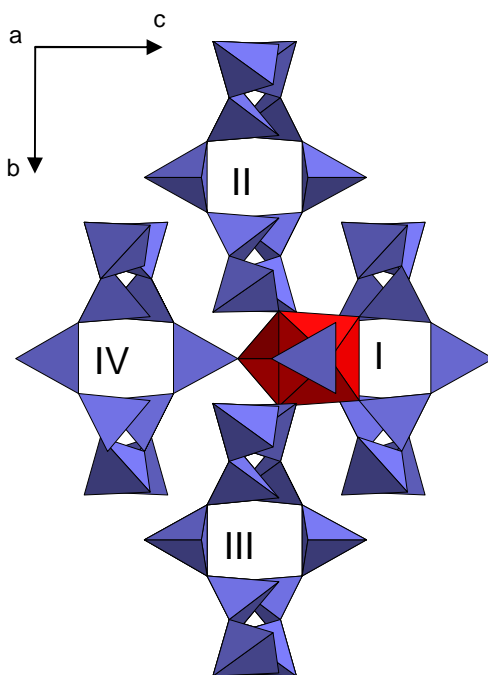
Comme dans toutes les structures du groupe II, la terre rare se trouve dans deux environnements de coordinence 8 distincts constitués d'un antiprisme d'Archimède et d'un dodécaèdre. Les angles caractéristiques de ces polyèdres sont donnés dans le tableau I-6 pour comparaison avec les autres membres de la série. Les caractéristiques géométriques des différents groupements  $\text{PO}_4$  sont également mentionnées au tableau I-7 pour comparaison.

L'intérêt principal de ces structures est de montrer que la série des ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  de type II est ouverte puisque cette série était limitée jusqu'à présent au terbium. Cette discussion sera poursuivie au paragraphe V de ce chapitre.

#### IV- Comparaison des enchaînements polyédriques dans les différents ultraphosphates de formule $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$

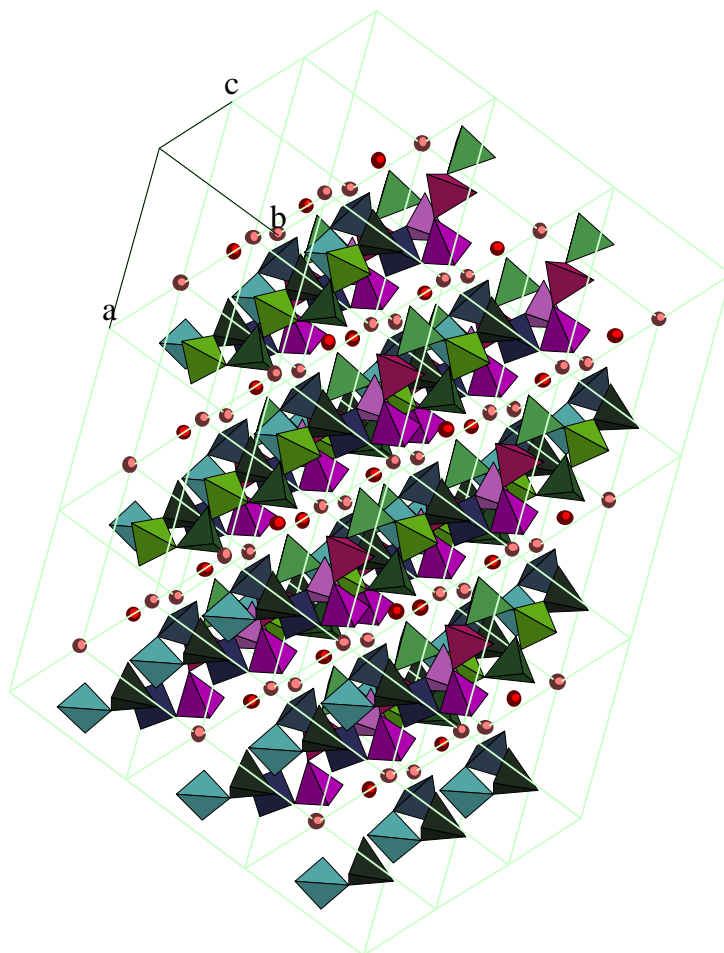
Nous pouvons remarquer que les types structuraux I et III qui correspondent à des structures en rubans sont très proches l'un de l'autre du point de vue de leurs architectures tridimensionnelles. Les ultraphosphates des terres rares les plus grosses (Type I) peuvent être considérés comme résultant d'une faible distorsion de la structure orthorhombique des ultraphosphates des terres rares les plus petites. Paradoxalement le polyèdre de coordination de la terre rare est plus symétrique dans la structure de plus basse symétrie.

Dans ces deux types structuraux les polyèdres  $\text{LnO}_8$  sont isolés les uns des autres (comme dans tous les ultraphosphates d'ailleurs) et sont reliés aux tétraèdres  $\text{PO}_4$  par mise en commun de sommets exclusivement. Chaque polyèdre  $\text{LnO}_8$  est lié à quatre rubans numérotés de I à IV sur la figure I-13, tout d'abord par mise en commun dans le plan  $bc$  de deux oxygènes avec deux tétraèdres ( $Q^3$ ) appartenant au ruban I, puis par mise en commun dans le plan  $ac$  de deux autres oxygènes avec deux tétraèdres ( $Q^2$ ) appartenant aux rubans I et IV respectivement. Chaque polyèdre  $\text{LnO}_8$  est encore connecté aux rubans II et III par partage de deux oxygènes avec deux tétraèdres ( $Q^2$ ) appartenant à ces rubans II et III, de part et d'autre du plan passant par l'atome Ln et parallèle au plan  $ac$ .



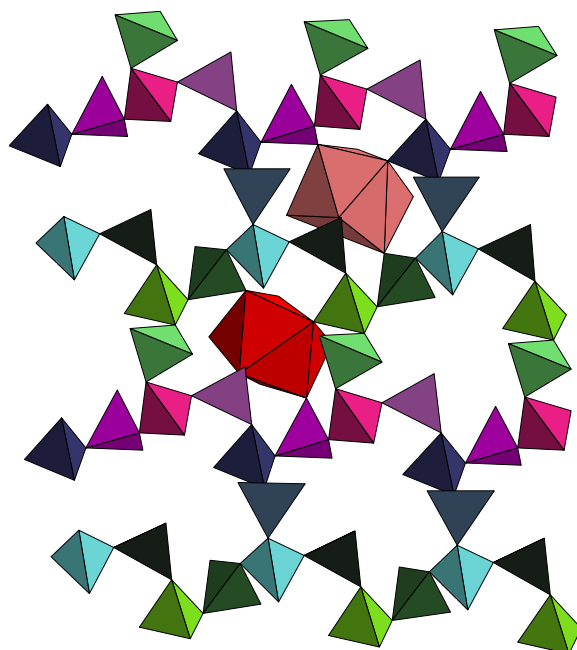
**Figure I-13:** Détails de la connexion entre les polyèdres  $\text{YO}_8$  et les rubans ( $\text{P}_5\text{O}_{14}$ ) au sein du type structural III orthorhombique des ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ .

Dans le type structural IV il existe des couches de tétraèdres  $\text{PO}_4$  parallèles au plan  $ac$  séparées par des plans cationiques (Figure I-14). Ces couches de tétraèdres sont constituées d'anneaux de 12 tétraèdres au sein desquels alternent des tétraèdres  $Q^2$  et  $Q^3$ . Dans la couche chaque cycle partage un motif  $Q^3 - Q^2 - Q^3$  avec six cycles adjacents analogues.



**Figure I-14:** Vue perspective de la structure de  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  représentant le type structural IV triclinique des ultraphosphates de formule  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ .

Les polyèdres  $\text{LnO}_8$  assurent la cohésion entre les couches de tétraèdres et la connexion entre les polyèdres  $\text{LnO}_8$  et  $\text{PO}_4$  est telle qu'autour de deux faces triangulaires adjacentes des polyèdres  $\text{LnO}_8$  on trouve successivement des groupements tétraphosphates bidentés, pentaphosphates bidentés, triphosphates bidentés et tétraphosphates bidentés (Figure I-15).



**Figure I-15:** Détails de la connexion entre les polyèdres  $\text{CeO}_8$  et les tétraèdres  $\text{PO}_4$  dans la structure triclinique  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$ .

**V- Etude cristallochimique des ultraphosphates de formule  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$** **(Ln = terres rares, Y)**

Le tableau I-20 récapitule la répartition, au sein des différents types structuraux, des ultraphosphates de formule  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  répertoriés jusqu'à présent. L'examen attentif de ce tableau fait clairement ressortir un comportement cristallochimique singulier du cérium dans la famille des ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ . En particulier la variété orthorhombique V publiée très récemment<sup>43</sup> et décrite avec le groupe d'espace  $\text{Pnmb}$  ( $n^\circ 53$ ) peut paraître suspecte. En effet, H. Ettis *et al.*<sup>44</sup> mentionnent dans une publication récente relative à l'ultraphosphate  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  que, du fait d'une pseudo-symétrie et d'une macle par pseudo-mériédrie, le groupe spatial  $\text{Pnmb}$  ( $n^\circ 53$ ) avait été attribué à ce composé mais qu'il s'agissait en fait de la variété monoclinique de type I se décrivant dans le groupe spatial  $\text{P2}_1/\text{c}$ . Toutefois on peut noter la valeur particulière  $\beta = 90,07^\circ$ , apparemment un peu plus faible que la valeur traditionnelle très proche de  $90,30^\circ$  observée pour les autres représentants de ce type structural, qui peut simuler une symétrie orthorhombique.

**Tableau I-20:** Evolution des types structuraux en fonction du rayon ionique de la terre rare dans les ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ .

Type structural	Nature du cation trivalent $\text{Ln}^{3+}$														
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Y	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Rubans	I		I	I	I	I	I	I							
		V						III	III	III	III	III			
Couches						II	II	II	II	II	II	II	II	II	II
		IV													

Parmi les éléments suspects figurant dans cette publication relative à  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  orthorhombique on peut relever la valeur élevée du facteur de reliabilité  $R_{\text{int}} = 0,072$  obtenue lors du "moyennage" des intensités observées enregistrées sur tout l'espace réciproque. Ceci

<sup>43</sup> J. Zhu, W.D. Cheng, H. Zhang, Acta Cryst., **E64** (2008) i74.<sup>44</sup> H. Ettis, H. Naïli, T. Mhiri, Mater. Chem. Phys., **102** (2007) 275-280.

tend à démontrer que celles qui ont été considérées comme des réflexions équivalentes dans cette symétrie n'en sont pas et qu'il faut envisager une autre symétrie, en l'occurrence la symétrie monoclinique dans le cas présent. La valeur de l'indice de qualité de l'affinement  $s = 1,00$  communiquée dans cette publication paraît tout aussi suspecte. En tout état de cause nous pouvons raisonnablement conclure en ce qui concerne cette phase orthorhombique qu'il ne s'agit pas d'une variété polymorphique nouvelle au sein de la famille des ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  mais de la variété classique monoclinique de type I qui intègre parfaitement la série  $\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Tb}$ .

A l'appui de ces assertions et pour apporter la preuve de ce que nous avançons, nous avons procédé à la redétermination de la structure cristalline de l'ultraphosphate de lanthane  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  à partir d'un cristal maclé. Cet ultraphosphate s'avère bien isotype de  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$ .

## **V. 1- Etude de la variété monoclinique de type I ( $\text{P2}_1/\text{c}$ ) de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$**

### **V. 1. 1- Synthèse des monocristaux**

Des cristaux de l'ultraphosphate  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  ont été obtenus par synthèse dans l'état solide, à partir de l'hydroxyde de lanthane et de l'hydrogénophosphate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  pris dans le rapport molaire  $\text{P}/\text{La} = 30$  et en présence de carbonate de rubidium. Le mélange des réactifs a été placé dans un creuset en platine et chauffé préalablement à  $200^\circ\text{C}$  pendant 12 heures. L'échantillon a ensuite été porté à  $300^\circ\text{C}$  pendant 6 heures puis à la température finale de réaction, soit  $450^\circ\text{C}$ , à laquelle il a été maintenu pendant 36 heures.

A l'issue de cette étape réactionnelle, l'échantillon a été extrait par un lavage abondant à l'eau chaude destiné à éliminer l'excès d'anhydride phosphorique produit par la réaction. Les cristaux se présentaient sous forme de petits prismes translucides.

### **V. 1. 2- Enregistrement des intensités diffractées et traitement des données**

Les données expérimentales ont été enregistrées à la température ambiante, à l'aide d'un diffractomètre Bruker APEX II muni d'un détecteur bidimensionnel, à partir d'un monocristal prismatique de dimensions :  $0,131 \times 0,187 \times 0,254 \text{ mm}$

Dans un premier temps, 88 spots ont été obtenus à partir de 36 images collectées et 86 d'entre eux ont été indexés en conduisant à une maille orthorhombique primitive de paramètres approximatifs:  $a = 8,81 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,09 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,14 \text{ \AA}$ , ( $V = 1053 \text{ \AA}^3$ ).



A partir de ces données une stratégie de mesure a pu être définie et affinée jusqu'à une intégralité de 99,70% et une redondance de 4, assurant la collecte totale des données en 2h27mn. A l'issue de cette collecte, l'intégration des images a permis d'obtenir un total de 6985 réflexions dont 1919 réflexions uniques ont été extraites avec un facteur de reliabilité  $R_{\text{sym}} = 0,025$ .

Une correction d'absorption empirique basée sur une approche multi-scans a été appliquée à ces données ( $R_{\text{int}} = 0,0286$  et  $R_{\text{sigma}} = 0,0273$ ).

Les paramètres de maille suivants, affinés à partir de 6528 réflexions ont été obtenus :  $a = 13,0982(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,0636(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,7862(3) \text{ \AA}$ .

L'examen de ces données a conduit au groupe d'espace  $\text{Pmna}$  ( $n^\circ 53$ ) avec un rejet de 457 réflexions sur les 6985 collectées.

### V. 1. 3- Détermination de la structure et affinement

La structure a pu être résolue à partir de ces données par les méthodes directes à l'aide du programme SHELXS.

Les résultats obtenus rassemblés dans les tableaux I- 21, I-22, I- 23 et I-24 tendaient à priori à confirmer ceux de J. Zhu *et al.* et s'avéraient même de meilleure qualité dans leur ensemble.

Cependant un examen attentif et approfondi de nos résultats faisait ressortir une inhomogénéité dans les paramètres de déplacements thermiques anisotropes, en particulier pour les atomes d'oxygène O(7) et O(8) (Tableau I-25). Le deuxième terme du schéma de pondération apparaissait relativement élevé ( $> 6$ ). Les données enregistrées comportaient 19 violations des conditions d'extinctions systématiques caractéristiques du groupe spatial  $\text{Pmna}$  ( $n^\circ 53$ ). Ces violations concernaient la réflexion  $1\ 3\ 0$  et une série de réflexions  $h\ 0\ \ell$  parmi lesquelles figurent les réflexions  $4\ 0\ 1$ ,  $4\ 0\ 7$ ,  $5\ 0\ 2$ ,  $6\ 0\ 1$ ,  $6\ 0\ 5$ ,  $10\ 0\ 1$ ,  $10\ 0\ 3$  et  $14\ 0\ 1$ .

L'examen des  $F_o^2$  et  $F_c^2$  pour les réflexions les plus discordantes faisait ressortir une majorité de valeurs nettement plus élevées pour les  $F_o^2$  que pour les  $F_c^2$ , ce qui généralement peut être la signature d'une macle. Ces différentes alertes nous ont donc incités à approfondir cette étude structurale. Conformément à l'analyse de H. Ettis *et al.*<sup>44</sup> pour l'ultraphosphate de gadolinium  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ , nous avons donc envisagé une macle par pseudo-mériédrie pouvant simuler le groupe d'espace  $\text{Pmna}$  ( $n^\circ 53$ ). L'application de cette loi de macle à nos données,

par introduction d'une option TWIN -1 0 0 0 1 0 0 0 -1 et d'un paramètre BASF de partition des domaines nous a permis d'améliorer de manière sensible nos résultats. Ceux-ci sont rassemblés dans les tableaux I-26, I-27, I-28 et I-29. Nous constatons alors:

- une meilleure homogénéité des paramètres de déplacement thermique des atomes d'oxygène.
- une très nette amélioration des valeurs des constantes du schéma de pondération.
- une absence de violation des règles d'extinctions systématiques
- un resserrement des écarts entre les  $F_o^2$  et  $F_c^2$

Ces nouveaux résultats montrent clairement que la structure de l'ultraphosphate  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  doit être décrite dans le système monoclinique avec un réseau primitif. Ils permettent surtout de comprendre en quoi l'interprétation de J. Zhu<sup>45</sup> selon laquelle il s'agirait d'un type structural nouveau est erronée et confirment nos intuitions initiales sur ce travail.

Bien que décrite dans le groupe d'espace non conventionnel  $P2_1/a$  en raison de nos données expérimentales, cette structure de l'ultraphosphate  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  est conforme à celles des ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  pour les éléments lanthanidiques de grands rayons ioniques ( $\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Tb}$ ) et appartient donc bien à la série des ultraphosphates de type I ( $P2_1/c$ ). Les valeurs en italique dans le tableau I-27 sont celles reportées par J.M. Cole *et al.*<sup>45</sup>.

La description initiale dans le groupe  $Pmna$  ( $n^\circ 53$ ) avec une fiabilité meilleure que celle obtenue par J. Zhu *et al.* pour  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  s'explique probablement par le fait que les deux domaines présents dans le cristal ont sensiblement le même poids (0,47 / 0,53).

Nous pouvons remarquer que dans cette série d'ultraphosphates de type I ( $P2_1/c$ ), les tétraèdres de phosphore se partitionnent en trois tétraèdres de type  $Q^2$  et deux tétraèdres de type  $Q^3$ . Dans la description orthorhombique avec le groupe  $Pmna$ , l'un des atomes de phosphore cristallographiquement indépendants occupait un site  $8i$  et était entouré d'un tétraèdre de type  $Q^3$ . Les autres atomes de phosphore étaient localisés dans les sites  $4e$ ,  $4f$  et  $4h$  et correspondaient tous à des tétraèdres  $Q^2$ . L'éclatement du site  $8i$  en deux sites  $4e$  dans le groupe spatial  $P2_1/a$  engendre la présence de deux tétraèdres de type  $Q^3$  et rétablit la répartition des tétraèdres de phosphore en trois tétraèdres de type  $Q^2$  et deux tétraèdres de type  $Q^3$ .

---

<sup>45</sup> J.M. Cole, M.R. Lees, J.A.K. Howard, R.J. Newport, G.A. Saunders, E. Schonherr, J. Solid State Chem., 150 (2000) 377-382.

**Tableau I-21:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement des intensités et résultats de l'affinement de  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  orthorhombique Pmna.

Données cristallographiques	
Formule	$\text{LaP}_5\text{O}_{14}$
Masse molaire (g)	517,766
Taille du cristal (mm)	0,131 x 0,187 x 0,254
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pmna (n°53)
Paramètres de maille	
$a$ (Å)	13,0982(4)
$b$ (Å)	8,7862(3)
$c$ (Å)	9,0636(3)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1043,07(6)
$Z$	4
Densité calculée $\rho$ (Mg.m <sup>-3</sup> )	3,297
Coefficient d'absorption linéaire $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	4,95
Longueur d'onde $\lambda$ (Å) (radiation $\text{MoK}\alpha$ )	0,71073
Enregistrement des données	
Diffractomètre	Bruker APEX II CCD
Source de radiation	Tube scellé à foyer fin
Monochromateur	Graphite
Résolution du détecteur (pixels.mm <sup>-1</sup> )	8,3333
Température (K)	296(2)
Scans	$\omega$ -2 $\theta$
Correction d'absorption	Multi-scans (SADABS, Sheldrick 2008)
Facteurs de transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0,5628/0,7462
Domaine angulaire exploré (°) $\theta_{\min} / \theta_{\max}$	2,3– 31,1
Domaine de variation des indices	$-17 \leq h \leq 18$ , $-12 \leq k \leq 11$ , $-13 \leq l \leq 11$
Nombre de réflexions mesurées	6528
Nombre de réflexions indépendantes	1727 [ $R_{\text{int}} = 0,028$ ]
Nombre de réflexions utilisées [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1554
Affinement et résultats	
Affinement	Moindres carrés sur les $F^2$
Nombres de paramètres variables	98
Indice de qualité de l'affinement $s(F^2)$	1,36
Facteurs de reliabilité finaux [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	$R = 0,030$ $R_w = 0,104$
Schéma de pondération	$\omega = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0262P)^2 + 12,8835P]$ où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Résidus de densité électronique (e.Å <sup>-3</sup> )	
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	1,41 / -1,21

**Tableau I-22:** Coordonnées atomiques réduites et paramètres de déplacements thermiques équivalents de  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ .

<i>Atomes</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} (\text{\AA}^2)^*$
La	0,0000	0,77662 (5)	0,18968 (4)	0,00718 (12)
P1	-0,16372 (11)	0,73550 (17)	0,54996 (15)	0,0108 (3)
P2	0,0000	0,8123 (2)	0,7524 (2)	0,0094 (4)
P3	0,20612 (15)	1,0000	0,0000	0,0119 (4)
P4	-0,32325 (15)	0,5000	0,5000	0,0103 (4)
O1	-0,0943 (3)	0,7139 (5)	0,6871 (5)	0,0178 (8)
O2	-0,1139 (4)	0,7246 (6)	0,4075 (5)	0,0215 (9)
O3	0,0000	1,0349 (7)	0,3143 (7)	0,0175 (12)
O4	0,0000	0,7875 (8)	-0,0869 (7)	0,0209 (13)
O5	-0,3769 (4)	0,5806 (5)	0,3821 (5)	0,0190 (9)
O6	0,1530 (3)	0,9142 (5)	0,1159 (5)	0,0192 (9)
O7	-0,2165 (4)	0,8885 (6)	0,5848 (6)	0,0305 (12)
O8	-0,2453 (4)	0,3878 (6)	0,4179 (5)	0,0285 (12)

$$* U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

**Tableau I-23:** Paramètres de déplacements thermiques anisotropes de  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ .

<i>Atomes</i>	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
La	0,00730 (19)	0,0084 (2)	0,00589 (18)	0,000	0,000	-0,00041 (14)
P1	0,0088 (6)	0,0137 (6)	0,0100 (6)	-0,0001 (5)	0,0002 (5)	-0,0012 (5)
P2	0,0099 (8)	0,0114 (9)	0,0069 (7)	0,000	0,000	-0,0009 (7)
P3	0,0075 (8)	0,0138 (9)	0,0143 (9)	0,000	0,000	0,0026 (7)
P4	0,0084 (8)	0,0113 (9)	0,0111 (8)	0,000	0,000	-0,0009 (7)
O1	0,0168 (19)	0,020 (2)	0,0169 (19)	-0,0060 (17)	-0,0071 (16)	0,0033 (17)
O2	0,024 (2)	0,027 (2)	0,0133 (19)	-0,006 (2)	0,0080 (17)	-0,0005 (17)
O3	0,024 (3)	0,014 (3)	0,015 (3)	0,000	0,000	-0,001 (2)
O4	0,027 (3)	0,026 (3)	0,010 (3)	0,000	0,000	-0,001 (2)
O5	0,024 (2)	0,015 (2)	0,018 (2)	0,0066 (18)	-0,0036 (18)	0,0013 (16)
O6	0,019 (2)	0,020 (2)	0,019 (2)	-0,0073 (18)	0,0049 (17)	0,0020 (17)
O7	0,029 (3)	0,035 (3)	0,027 (2)	0,022 (2)	-0,016 (2)	-0,018 (2)
O8	0,025 (2)	0,046 (3)	0,015 (2)	0,026 (2)	-0,0013 (18)	-0,003 (2)

$$U_{ij} = -2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2klb^* c^* U_{23}]$$

**Tableau I-24:** Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ .

<b>Tétraèdre P(1)O<sub>4</sub></b>			
P1—O2	1,449 (4)	O2—P1—O7	116,2 (3)
P1—O7	1,544 (5)	O2—P1—O8 <sup>iv</sup>	115,6 (3)
P1—O8 <sup>iv</sup>	1,549 (5)	O7—P1—O8 <sup>iv</sup>	105,1 (3)
P1—O1	1,551 (4)	O2—P1—O1	116,2 (3)
		O7—P1—O1	101,8 (3)
		O8 <sup>iv</sup> —P1—O1	99,7 (3)
<b>Tétraèdre P(2)O<sub>4</sub></b>			
P2—O3 <sup>v</sup>	1,472 (7)	O3 <sup>v</sup> —P2—O4 <sup>vi</sup>	122,8 (4)
P2—O4 <sup>vi</sup>	1,472 (6)	O3 <sup>v</sup> —P2—O1	109,7 (2)
P2—O1	1,620 (4)	O4 <sup>vi</sup> —P2—O1	106,4 (2)
P2—O1 <sup>i</sup>	1,620 (4)	O3 <sup>v</sup> —P2—O1 <sup>i</sup>	109,7 (2)
		O4 <sup>vi</sup> —P2—O1 <sup>i</sup>	106,4 (2)
		O1—P2—O1 <sup>i</sup>	99,4 (4)
<b>Tétraèdre P(3)O<sub>4</sub></b>			
P3—O6 <sup>vii</sup>	1,468 (4)	O6 <sup>vii</sup> —P3—O6	123,5 (4)
P3—O6	1,468 (4)	O6 <sup>vii</sup> —P3—O7 <sup>viii</sup>	109,1 (3)
P3—O7 <sup>viii</sup>	1,605 (5)	O6—P3—O7 <sup>viii</sup>	105,7 (2)
P3—O7 <sup>iii</sup>	1,605 (5)	O6 <sup>vii</sup> —P3—O7 <sup>iii</sup>	105,7 (2)
		O6—P3—O7 <sup>iii</sup>	109,1 (3)
		O7 <sup>viii</sup> —P3—O7 <sup>iii</sup>	101,8 (5)
<b>Tétraèdre P(4)O<sub>4</sub></b>			
P4—O5	1,462 (4)	O5—P4—O5 <sup>iv</sup>	122,5 (4)
P4—O5 <sup>iv</sup>	1,462 (4)	O5—P4—O8 <sup>iv</sup>	110,4 (3)
P4—O8 <sup>iv</sup>	1,603 (5)	O5 <sup>iv</sup> —P4—O8 <sup>iv</sup>	105,4 (2)
P4—O8	1,603 (5)	O5—P4—O8	105,4 (2)
		O5 <sup>iv</sup> —P4—O8	110,4 (3)
		O8 <sup>iv</sup> —P4—O8	100,8 (4)
<b>Polyèdre LaO<sub>8</sub></b>		<b>Angles inter-tétraèdres</b>	
La—O6	2,435 (4)	P1—O1—P2	132,4 (3)
La—O6 <sup>i</sup>	2,435 (4)	P1—O2—La	162,5 (3)
La—O5 <sup>ii</sup>	2,447 (4)	P2 <sup>v</sup> —O3—La	129,3 (4)
La—O5 <sup>iii</sup>	2,447 (4)	P2 <sup>ix</sup> —O4—La	173,7 (4)
La—O4	2,509 (6)	P4—O5—La <sup>x</sup>	148,4 (3)
La—O2 <sup>i</sup>	2,517 (4)	P3—O6—La	147,3 (3)
La—O2	2,517 (4)	P1—O7—P3 <sup>x</sup>	135,7 (3)
La—O3	2,535 (6)	P1 <sup>iv</sup> —O8—P4	141,5 (3)

Code de la symétrie: (i)  $-x, y, z$ ; (ii)  $-x-1/2, y, -z+1/2$ ; (iii)  $x+1/2, y, -z+1/2$ ; (iv)  $x, -y+1, -z+1$ ; (v)  $-x, -y+2, -z+1$ ; (vi)  $x, y, z+1$ ; (vii)  $x, -y+2, -z$ ; (viii)  $x+1/2, -y+2, z-1/2$ ; (ix)  $x, y, z-1$ ; (x)  $x-1/2, y, -z+1/2$ .

**Tableau I-25:** Principales composantes des ellipsoïdes de déplacements thermiques anisotropes de  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ .

<i>Atomes</i>			
La	0,0084	0,0073	0,0058
P1	0,0140	0,0096	0,0087
P2	0,0116	0,0099	0,0067
P3	0,0167	0,0115	0,0075
P4	0,0121	0,0103	0,0084
O1	0,0287	0,0154	0,0093
O2	0,0332	0,0225	0,0086
O3	0,0238	0,0152	0,0136
O4	0,0266	0,0262	0,0097
O5	0,0283	0,0184	0,0104
O6	0,0270	0,0213	0,0094
O7	0,0682	0,0133	0,0101
O8	0,0631	0,0148	0,0077

**Tableau I-26:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement des intensités et résultats de l'affinement de  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  monoclinique  $\text{P2}_1/\text{c}$ .

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule	$\text{LaP}_5\text{O}_{14}$
Masse molaire (g)	517,766
Taille du cristal (mm)	0,131 x 0,187 x 0,254
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$\text{P2}_1/\text{a}$ (n°14)
Paramètres de maille	
$a$ (Å)	13,0982(4)
$b$ (Å)	9,0636(3)
$c$ (Å)	8,7862(3)
$\beta$ (°)	90,03 (1)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1043,07(6)
$Z$	4
Densité calculée $\rho$ (Mg.m <sup>-3</sup> )	3,297
Coefficient d'absorption linéaire $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	4,95
Longueur d'onde $\lambda$ (Å) (radiation $\text{MoK}\alpha$ )	0,71073
<b>Enregistrement des données</b>	
Diffractomètre	Bruker APEX II CCD
Source de radiation	Tube scellé à foyer fin
Monochromateur	Graphite
Résolution du détecteur (pixels.mm <sup>-1</sup> )	8,3333
Température (K)	296(2)
Type de balayage	$\omega$ -2 $\theta$
Correction d'absorption	Multi-scans (SADABS , Sheldrick 2008)
Facteurs de transmission $T_{\min} / T_{\max}$	0,5628/0,7462
Domaine angulaire exploré (°), $\theta_{\min} / \theta_{\max}$	1,6 – 31,1
Domaine de variation des indices	$-17 \leq h \leq 18, -12 \leq k \leq 11, -13 \leq l \leq 11$
Nombre de réflexions mesurées	6982
Nombre de réflexions indépendantes	2974 [ $R_{\text{int}} = 0,026$ ]
Nombre de réflexions utilisées [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2578
<b>Affinement et résultats</b>	
Affinement	Moindres carrés sur les $F^2$
Nombres de paramètres variables	182
Indice de qualité de l'affinement $s(F^2)$	1,07
Facteurs de reliabilité finaux [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	$R = 0,023$ $R_w = 0,054$
Schéma de pondération	$\omega = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0201P)^2 + 0,7602P]$ où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Résidus de densité électronique (e.Å <sup>-3</sup> )	
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	1,54 / -0,70

**Tableau I-27:** Coordonnées atomiques réduites et paramètres de déplacements thermiques équivalents de  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ .

<i>Atomes</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>éq</sub> (Å<sup>2</sup>)*</i>
La	-0,00100 (5) <i>0,99852(13)</i>	0,77675 (2) <i>0,77697(2)</i>	0,189678 (18) <i>0,19030(2)</i>	0,00766 (5)
P1	-0,16413 (15) <i>0,83606(6)</i>	0,7429 (2) <i>0,74624(9)</i>	0,5485 (2) <i>0,54856(10)</i>	0,0102 (4)
P2	0,16321 (14) <i>0,16222(6)</i>	0,7284 (3) <i>0,72357(9)</i>	0,5515 (2) <i>0,55249(10)</i>	0,0098 (4)
P3	0,00029 (19) <i>0,00034(6)</i>	0,81257 (10) <i>0,81164(10)</i>	0,75242 (9) <i>0,75206(10)</i>	0,01016 (16)
P4	0,20625 (7) <i>0,20770(6)</i>	1,0060 (4) <i>1,00965(9)</i>	0,0050 (3) <i>0,0071(1)</i>	0,0109 (2)
P5	-0,32325 (7) <i>0,32262(9)</i>	0,5048 (4) <i>0,49246(9)</i>	0,4987 (3) <i>0,50245(10)</i>	0,01015 (18)
O1	-0,0985 (4) <i>0,8997(2)</i>	0,7211 (12) <i>0,7229(3)</i>	0,6914 (6) <i>0,6920(3)</i>	0,0148 (11)
O2	0,0886 (4) <i>0,0865(2)</i>	0,7078 (11) <i>0,7025(3)</i>	0,6828 (6) <i>0,6838(3)</i>	0,0142 (12)
O3	-0,1106 (4) <i>0,8911(2)</i>	0,7227 (9) <i>0,7172(3)</i>	0,4098 (6) <i>0,4114(3)</i>	0,0219 (12)
O4	0,1156 (4) <i>0,1159(2)</i>	0,7274 (9) <i>0,7287(3)</i>	0,4058 (6) <i>0,4071(3)</i>	0,0212 (12)
O5	-0,0041 (6) <i>0,9929(2)</i>	1,0337 (3) <i>1,0357(3)</i>	0,3140 (3) <i>0,3156(3)</i>	0,0168 (5)
O6	0,0014 (5) <i>0,0016(2)</i>	0,7886 (3) <i>0,7891(3)</i>	-0,0879 (3) <i>0,9127(3)</i>	0,0215 (6)
O7	-0,3813 (4) <i>-0,3825(2)</i>	0,5782 (8) <i>0,5764(3)</i>	0,3806 (7) <i>0,3792(3)</i>	0,0187 (14)
O8	0,3748 (4) <i>0,3713(2)</i>	0,5830 (7) <i>0,5831(3)</i>	0,3836 (7) <i>0,3856(3)</i>	0,0185 (14)
O9	0,1529 (5) <i>0,1546(2)</i>	1,0876 (8) <i>1,0862(3)</i>	-0,1142 (7) <i>-0,1132(3)</i>	0,0211 (15)
O10	0,1523 (5) <i>0,1536(2)</i>	0,9173 (7) <i>0,9168(3)</i>	0,1171 (6) <i>0,1190(3)</i>	0,0176 (14)
O11	-0,2078 (4) <i>-0,2044(2)</i>	0,9039 (6) <i>0,9108(3)</i>	0,5730 (6) <i>0,5678(3)</i>	0,0197 (11)
O12	0,2239 (4) <i>0,2245(2)</i>	0,8761 (6) <i>0,8680(3)</i>	0,5941 (6) <i>0,5987(3)</i>	0,0173 (11)
O13	-0,2378 (4) <i>-0,2336(2)</i>	0,4023 (7) <i>0,4137(3)</i>	0,4191 (7) <i>0,4173(3)</i>	0,0190 (12)
O14	0,2522 (4) <i>0,2559(2)</i>	0,3718 (7) <i>0,3622(3)</i>	0,4172 (6) <i>0,4199(3)</i>	0,0182 (12)

\*  $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$



**Tableau I-28:** Paramètres de déplacements thermiques anisotropes de  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ .

<i>Atomes</i>	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
La	0,00758 (8)	0,00917 (9)	0,00624 (8)	-0,0005 (4)	-0,0001 (2)	-0,00020 (6)
P1	0,0085 (7)	0,0108 (10)	0,0112 (9)	-0,0011 (7)	-0,0004 (6)	-0,0002 (6)
P2	0,0099 (8)	0,0110 (7)	0,0085 (8)	-0,0006 (7)	-0,0002 (6)	-0,0001 (6)
P3	0,0100 (4)	0,0132 (4)	0,0073 (3)	0,0016 (12)	-0,0014 (10)	-0,0011 (3)
P4	0,0091 (4)	0,0113 (5)	0,0123 (5)	0,0042 (10)	0,0003 (9)	-0,0004 (4)
P5	0,0098 (4)	0,0100 (5)	0,0107 (4)	-0,0003 (11)	0,0011 (10)	-0,0006 (3)
O1	0,0115 (19)	0,018 (2)	0,015 (2)	-0,001 (2)	-0,0015 (17)	0,002 (2)
O2	0,0119 (19)	0,015 (3)	0,016 (2)	0,004 (2)	0,0060 (16)	0,002 (2)
O3	0,024 (3)	0,030 (3)	0,012 (3)	-0,011 (3)	0,009 (2)	0,002 (3)
O4	0,021 (3)	0,026 (3)	0,017 (3)	-0,005 (3)	-0,005 (2)	-0,004 (3)
O5	0,0191 (14)	0,0168 (13)	0,0146 (11)	0,000 (4)	0,002 (3)	0,0015 (9)
O6	0,0261 (15)	0,0289 (15)	0,0095 (11)	0,007 (5)	-0,001 (3)	-0,0011 (10)
O7	0,023 (3)	0,017 (3)	0,016 (3)	0,001 (2)	-0,007 (2)	0,001 (3)
O8	0,020 (3)	0,015 (3)	0,021 (3)	-0,009 (2)	0,002 (2)	0,001 (3)
O9	0,016 (3)	0,021 (3)	0,026 (3)	0,011 (3)	-0,005 (3)	0,001 (3)
O10	0,022 (3)	0,018 (3)	0,012 (3)	0,001 (3)	0,004 (3)	0,002 (2)
O11	0,017 (2)	0,017 (2)	0,025 (2)	0,0077 (18)	-0,0091 (19)	-0,0060 (19)
O12	0,021 (2)	0,018 (2)	0,0127 (19)	-0,0053 (18)	0,0020 (15)	-0,0014 (16)
O13	0,022 (2)	0,019 (2)	0,015 (2)	0,0129 (18)	-0,0022 (17)	-0,0025 (17)
O14	0,014 (2)	0,027 (3)	0,014 (2)	-0,0098 (19)	0,0022 (16)	-0,0075 (18)

$$U_{ij} = -2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2klb^* c^* U_{23}]$$

**Tableau I-29:** Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ .

<b>Tétraèdre P(1)O<sub>4</sub></b>			
P1—O3	1,451 (5)	O3—P1—O11	114,6 (4)
P1—O11	1,541 (6)	O3—P1—O14 <sup>iv</sup>	116,7 (4)
P1—O14 <sup>iv</sup>	1,563 (6)	O11—P1—O14 <sup>iv</sup>	106,8 (3)
P1—O1	1,566 (5)	O3—P1—O1	115,9 (4)
		O11—P1—O1	101,4 (4)
		O14 <sup>iv</sup> —P1—O1	99,3 (4)
<b>Tétraèdre P(2)O<sub>4</sub></b>			
P2—O4	1,460 (6)	O4—P2—O13 <sup>iv</sup>	115,2 (4)
P2—O13 <sup>iv</sup>	1,531 (6)	O4—P2—O2	115,1 (3)
P2—O2	1,551 (5)	O13 <sup>iv</sup> —P2—O2	100,4 (4)
P2—O12	1,571 (6)	O4—P2—O12	116,3 (4)
		O13 <sup>iv</sup> —P2—O12	104,7 (3)
		O2—P2—O12	103,1 (4)
<b>Tétraèdre P(3)O<sub>4</sub></b>			
P3—O6 <sup>v</sup>	1,463 (2)	O6 <sup>v</sup> —P3—O5 <sup>vi</sup>	122,25 (15)
P3—O5 <sup>vi</sup>	1,480 (3)	O6 <sup>v</sup> —P3—O2	107,4 (3)
P3—O2	1,608 (7)	O5 <sup>vi</sup> —P3—O2	109,8 (4)
P3—O1	1,620 (7)	O6 <sup>v</sup> —P3—O1	105,9 (3)
		O5 <sup>vi</sup> —P3—O1	109,9 (4)
		O2—P3—O1	99,01 (19)
<b>Tétraèdre P(4)O<sub>4</sub></b>			
P4—O10	1,462 (7)	O10—P4—O9	122,70 (16)
P4—O9	1,473 (7)	O10—P4—O12 <sup>vii</sup>	105,7 (3)
P4—O12 <sup>vii</sup>	1,601 (6)	O9—P4—O12 <sup>vii</sup>	109,0 (4)
P4—O11 <sup>ii</sup>	1,604 (6)	O10—P4—O11 <sup>ii</sup>	110,3 (4)
		O9—P4—O11 <sup>ii</sup>	106,4 (4)
		O12 <sup>vii</sup> —P4—O11 <sup>ii</sup>	100,6 (2)
<b>Tétraèdre P(5)O<sub>4</sub></b>			
P5—O7	1,464 (7)	O7—P5—O8 <sup>iv</sup>	121,36 (18)
P5—O8 <sup>iv</sup>	1,479 (7)	O7—P5—O13	106,3 (4)
P5—O13	1,607 (6)	O8 <sup>iv</sup> —P5—O13	110,5 (4)
P5—O14 <sup>iv</sup>	1,619 (6)	O7—P5—O14 <sup>iv</sup>	110,3 (4)
		O8 <sup>iv</sup> —P5—O14 <sup>iv</sup>	105,8 (4)
		O13—P5—O14 <sup>iv</sup>	100,7 (2)

**Polyèdre  $\text{LaO}_8$** 

$\text{La—O9}^{\text{i}}$	2,418 (6)
$\text{La—O7}^{\text{ii}}$	2,430 (6)
$\text{La—O8}^{\text{iii}}$	2,447 (6)
$\text{La—O10}$	2,448 (6)
$\text{La—O3}$	2,503 (5)
$\text{La—O6}$	2,518 (2)
$\text{La—O4}$	2,521 (6)
$\text{La—O5}$	2,523 (3)

**Angles inter-tétraèdres**

$\text{P1—O1—P3}$	131,3 (6)	$\text{P5}^{\text{iv}}\text{—O8—La}^{\text{ii}}$	149,5 (4)
$\text{P2—O2—P3}$	133,5 (6)	$\text{P4—O9—La}^{\text{i}}$	146,9 (4)
$\text{P1—O3—La}$	160,9 (5)	$\text{P4—O10—La}$	148,4 (4)
$\text{P2—O4—La}$	163,7 (4)	$\text{P1—O11—P4}^{\text{iii}}$	135,2 (4)
$\text{P3}^{\text{vi}}\text{—O5—La}$	129,40 (14)	$\text{P2—O12—P4}^{\text{ix}}$	134,4 (4)
$\text{P3}^{\text{viii}}\text{—O6—La}$	173,94 (18)	$\text{P2}^{\text{iv}}\text{—O13—P5}$	141,8 (4)
$\text{P5—O7—La}^{\text{iii}}$	147,5 (4)	$\text{P1}^{\text{iv}}\text{—O14—P5}^{\text{iv}}$	139,7 (4)

Code de la symétrie: (i)  $-x, -y+2, -z$ ; (ii)  $x+1/2, y, -z+1/2$ ; (iii)  $x-1/2, y, -z+1/2$ ; (iv)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (v)  $x, y, z+1$ ; (vi)  $-x, -y+2, -z+1$ ; (vii)  $-x+1/2, -y+2, z-1/2$ ; (viii)  $x, y, z-1$ ; (ix)  $-x+1/2, -y+2, z+1/2$ .

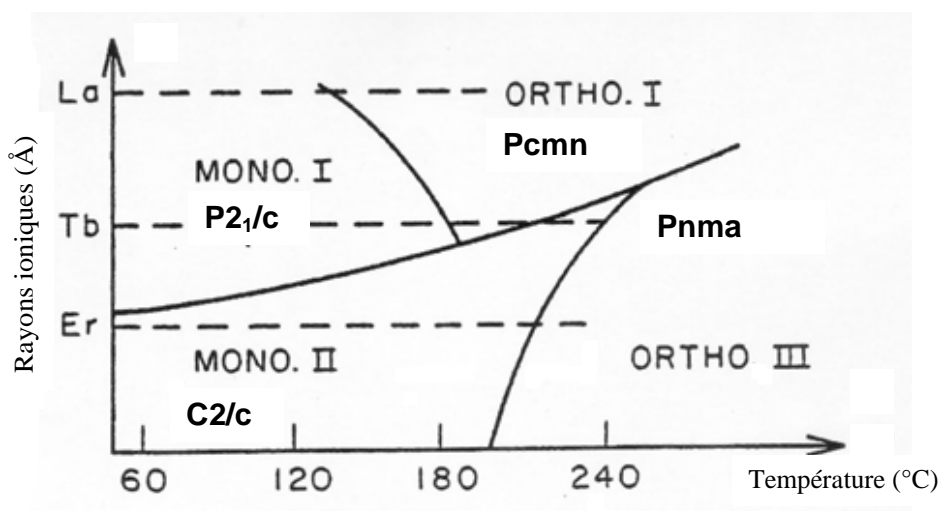
**V. 2- Discussion**

A l'issue de cette étude cristallographique et cristallochimique il nous apparaît nécessaire de faire le point sur l'existence ou non de la variété orthorhombique  $\text{Pmna}$  (n°53) évoquée pour les ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  d'éléments lanthanidiques les plus légers ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) mais aussi pour  $\text{Gd}$  et  $\text{Tb}$ . Signalé à plusieurs reprises pour différents éléments lanthanidiques ce type structural a fait l'objet de polémiques. Pour K.R. Albrand *et al.*<sup>46</sup> qui étudièrent l'ultraphosphate  $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ , il s'agit de la variété cristallographique monoclinique  $\text{P2}_1/\text{c}$  liée à la présence d'une macle, cette structure monoclinique étant déjà fortement pseudo-orthorhombique par elle-même. Par contre H. Schulz *et al.*<sup>47</sup> qui étudièrent aussi l'ultraphosphate  $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$  apportèrent une preuve convaincante de l'existence de cette variété orthorhombique  $\text{Pmna}$  en montrant la coalescence des raies de diffraction à la température de transition (soit  $115^\circ\text{C}$  dans le cas de  $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ ) à partir de clichés obtenus avec une chambre

<sup>46</sup> K.R. Albrand, R. Attig, J. Fenner, J.P. Jeser, D. Mootz, Mat. Res. Bull., 9 (1974) 129-140.

<sup>47</sup> H. Schulz, K.H. Thiemann, J. Fenner, Mat. Res. Bull., 9 (1974) 1525-1530.

Guinier-Lenné. Cette étude révéla une transition ferroélastique displacive entre la variété monoclinique  $\text{P}2_1/\text{c}$  et la variété orthorhombique  $\text{Pmna}$ . D'autres travaux basés sur la spectroscopie Raman<sup>48,49</sup> aboutirent à la même conclusion dans le cas de l'ultraphosphate  $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$ . Ces derniers auteurs proposèrent même un diagramme schématique de répartition des types structuraux au sein des ultraphosphates de formule  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ , reproduit à la figure I-16, montrant en cela que le terbium, en raison de son rayon ionique, était l'élément le mieux placé pour présenter les quatre variétés polymorphiques répertoriées jusqu'à présent. Une étude effectuée par G. Errandonea<sup>50</sup> sur l'ultraphosphate  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  conclut que ce composé subit aussi une pure transition ferroélastique du second ordre. Enfin H. Ettis *et al.*<sup>45</sup> concluent à propos d'une étude sur l'ultraphosphate de gadolinium  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  que la symétrie orthorhombique apparente avec le groupe d'espace  $\text{Pnmb}$  est due à une macle en accord avec K.R. Albrand *et al.* et nous-mêmes et que la structure doit se décrire dans le système monoclinique avec le groupe spatial  $\text{P}2_1/\text{c}$ .



**Figure I-16:** Diagramme schématique de répartition des types structuraux au sein des ultraphosphates de formule  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ .

Une explication rationnelle qui permettrait de rendre compte des divergences observées est de considérer que les cristaux lorsqu'ils présentent cette symétrie orthorhombique avec le groupe spatial conventionnel  $\text{Pmna}$  mais avec des violations des extinctions systématiques de ce groupe correspondent à un état hors équilibre dû à de petits

<sup>48</sup> D.L. Fox, J.F. Scott, P.M. Bridenbaugh, J.W. Pierce, J. Raman Spectr., **7**, **1** (1978) 41-42.

<sup>49</sup> T. Chen, J.F. Scott, J. Raman Spectr., **22** (1991) 43- 44.

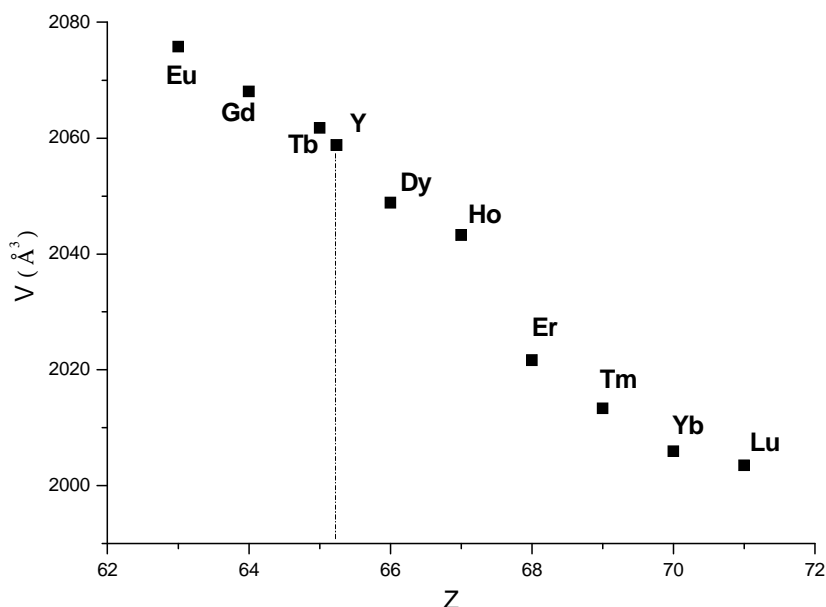
<sup>50</sup> G. Errandonea, Phys. Rev. B., **21**, **11** (1980) 5221-5236.

déplacements liés à cette transition ferroélastique, cette transition étant continue. Cela pourrait expliquer aussi que les cristaux ne soient pas détériorés lors de cette transition située à relativement basse température alors qu'ils sont eux-mêmes synthétisés à 450°C.

Nous remarquons à partir du tableau I-30 récapitulant les caractéristiques cristallochimiques des ultraphosphates de type  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  que ceux-ci formaient jusqu'à présent une série homogène appartenant au type structural II pour les petites terres rares allant du Tb au Lu. Une série analogue mais plus restreinte en l'état actuel des études effectuées, appartenant au type structural III existe aussi pour les petites terres rares. Il est bien connu que dans de nombreuses familles chimiques de composés l'yttrium présente un comportement cristallochimique qui s'apparente à celui des terres rares, en particulier aux plus petites. A cet égard un numéro atomique fictif peut être attribué à l'yttrium replacé dans la série des terres rares. Ce numéro peut être calculé à partir de la relation suivante donnée par S. Siekierski<sup>51</sup>:

$$Z_Y(V) = Z_{Ln'} + \frac{V_{Ln'} - V_Y}{V_{Ln'} - V_{Ln''}}$$

où  $Ln'$  et  $Ln''$  sont les deux terres rares encadrant l'yttrium,  $V_{Ln'}$  et  $V_Y$  étant les volumes molaires respectifs des ultraphosphates de terres rares et d'yttrium. La figure I-17 représente la variation du volume molaire en fonction du numéro atomique de la terre rare pour la série homogène des ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  de structure monoclinique C2/c.



**Figure I-17:** Variation du volume de la maille élémentaire des ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  monocliniques de type II (C2/c) en fonction du numéro atomique de la terre rare.

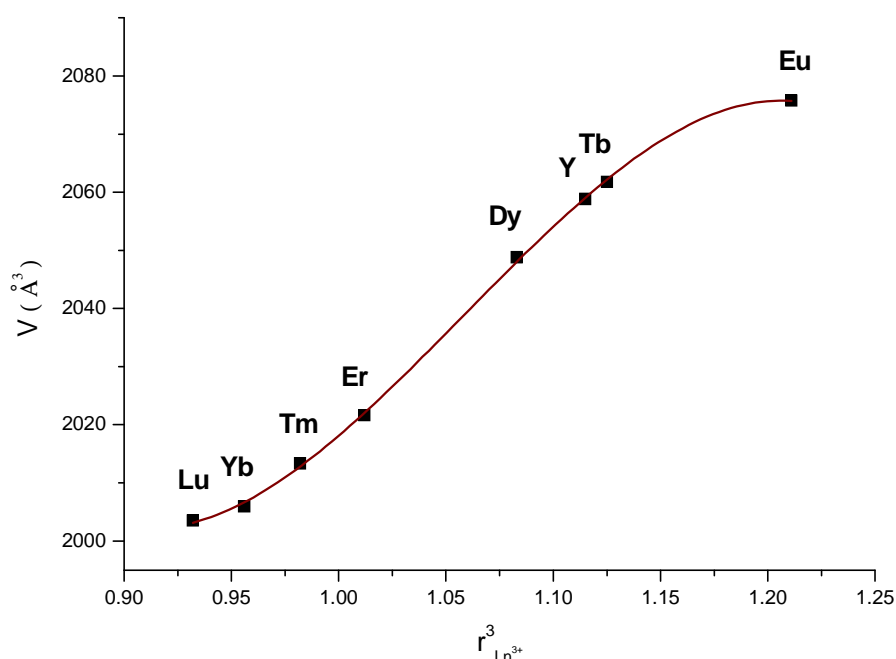
<sup>51</sup> S. Siekierski, J. Solid State Chem., **37** (1981) 279-283.

**Tableau I-30:** Caractéristiques cristallochimiques des ultraphosphates de type  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ 

Type structural	Groupe d'espace	Composés	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$V(\text{\AA}^3)$	Réf
<b>Type I</b> <b>Ruban</b>	<b>P2<sub>1</sub>/c</b>	$\text{LaP}_5\text{O}_{14}$	8,8206(1)	9,1196(2)	13,1714(2)		90,661(1)		1059,44	45
		$\text{PrP}_5\text{O}_{14}$	8,777(1)	9,029(2)	13,068(2)		90,30(1)		1035,59	52
		$\text{NdP}_5\text{O}_{14}$	8,771(2)	9,012(2)	13,057(3)		89,58(2)		1032,05	53
		$\text{SmP}_5\text{O}_{14}$	8,750(4)	8,944(4)	12,990(6)		90,45(1)		1016,57	22
		$\text{EuP}_5\text{O}_{14}$	8,7491(1)	8,9327(1)	12,9768(2)		90,534(1)		1014,13	45
		$\text{GdP}_5\text{O}_{14}$	8,7493(1)	8,9189(1)	12,9717(1)		90,6682(3)		1012,17	45
		$\text{GdP}_5\text{O}_{14}$	8,7411(3)	8,8997(2)	12,9308(5)		90,07(2)		1005,93	44
		$\text{GdP}_5\text{O}_{14}$	8,721(6)	8,889(10)	12,910(9)		90,53(2)		1000,75	54
<b>Type III</b> <b>Ruban</b>	<b>Pnma</b>	$\text{TbP}_5\text{O}_{14}$	8,721(3)	8,877(2)	12,91(1)		90,52(2)		999,4	55
		$\text{DyP}_5\text{O}_{14}$	8,726(3)	12,75(1)	8,950(3)				995,75	11
		$\text{YP}_5\text{O}_{14}$	8,7126(2)	12,7213(3)	8,9370(2)				990,54	*
		$\text{HoP}_5\text{O}_{14}$	8,726(4)	12,710(6)	8,926(4)				989,96	23
		$\text{ErP}_5\text{O}_{14}$	8,638(2)	12,674(1)	8,8946(8)				973,76	41
		$\text{ErP}_5\text{O}_{14}$	8,7069(4)	12,7405(8)	8,9283(4)				990,42	42
<b>Type II</b> <b>Couche</b>	<b>C2/c</b>	$\text{EuP}_5\text{O}_{14}$	12,9401(2)	12,8216(2)	12,5147(2)		91,351(1)		2075,77	*
		$\text{GdP}_5\text{O}_{14}$	12,9244(1)	12,8096(1)	12,4947(1)		91,31(1)		2068,04	*
		$\text{TbP}_5\text{O}_{14}$	12,91(1)	12,80(1)	12,48(1)		91,31(5)		2061,75	11
		$\text{TbP}_5\text{O}_{14}$	12,854(2)	12,760(2)	12,437(2)		91,341(11)		2039,1	*
		$\text{YP}_5\text{O}_{14}$	12,919(2)	12,7965(4)	12,457(2)		91,30(1)		2058,8	*
		$\text{DyP}_5\text{O}_{14}$	12,893(1)	12,776(1)	12,442(5)		91,31(1)		2048,83	36
		$\text{HoP}_5\text{O}_{14}$	12,881(5)	12,771(5)	12,424(5)		91,34(5)		2043,23	56
		$\text{ErP}_5\text{O}_{14}$	12,837(8)	12,723(7)	12,381(7)		91,25(5)		2021,65	37
		$\text{TmP}_5\text{O}_{14}$	12,822(2)	12,709(5)	12,358(2)		91,25(5)		2013,32	57
		$\text{YbP}_5\text{O}_{14}$	12,830(3)	12,676(3)	12,337(3)		91,25(1)		2005,93	24
		$\text{LuP}_5\text{O}_{14}$	12,81312	12,682(1)	12,333(1)		91,30(1)		2003,5	38
<b>Type IV</b> <b>Couche</b>	<b>P1</b>	$\text{CeP}_5\text{O}_{14}$	9,227(5)	8,890(5)	7,219(4)	110,12(5)	102,68(5)	82,13(5)	541,24	25

(\*) : Ce travail

Conformément au modèle de R.D. Shannon<sup>58</sup> cette variation est proportionnelle au volume des cations sans être linéaire (Figure I-18). A partir de ces données et du volume molaire de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ , la valeur  $Z_Y = 65,24$  a été obtenue en tant que numéro atomique fictif de l'yttrium dans cette série. Cette valeur montre qu'en dépit d'une valeur de son rayon ionique qui le situerait entre le dysprosium et l'holmium, l'yttrium s'insère dans cette série d'ultraphosphates entre le terbium et le dysprosium.



**Figure I-18:** Variation du volume de la maille élémentaire des ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  monoclinique de type II (C2/c) en fonction du cube du rayon ionique de la terre rare.

Dans le cas des ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  appartenant au type structural III (structure orthorhombique Pnma) (Figure I-19) ce numéro atomique fictif de l'yttrium est égal à 66,95 et le situe cette fois entre le dysprosium et l'holmium. Pour ces ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  la

---

<sup>52</sup> S. Liu, G. Hong, N. Hu, Acta Phys. Sinica., **40** (1991) 64.

<sup>53</sup> H.Y.P. Hong, Acta Cryst., **B30** (1974) 468-474.

<sup>54</sup> Y. Lin, N. Hu, Q. Zhou, S. Wu, Chin. J. Appl. Chem., **1** (1983) 33-39.

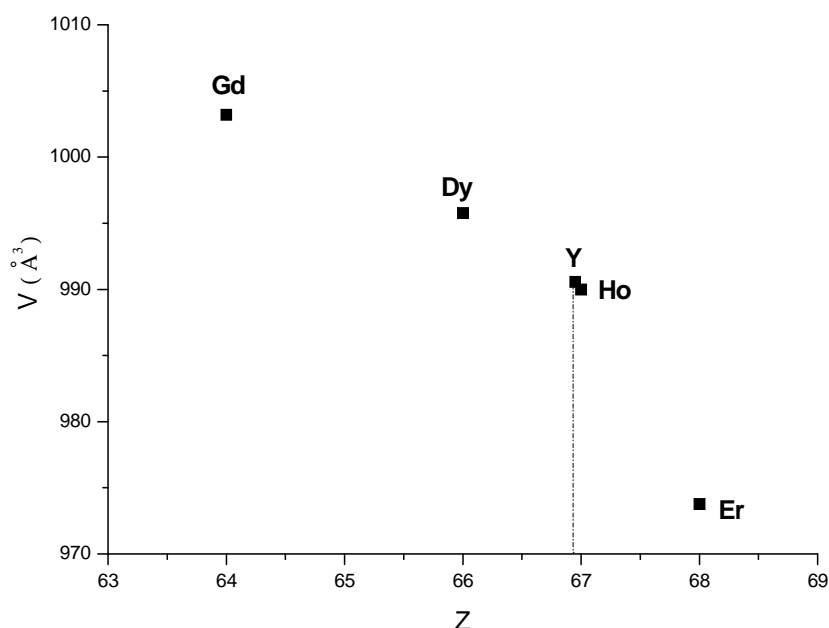
<sup>55</sup> Y. Lin, N. Hu, M. Wang, E. Shi, Acta Chim. Sinica., **40** (1982) 211-216.

<sup>56</sup> M. Bagieu, I. Tordjman, A. Durif, G. Bassi, Cryst. Struct. Comm., **3** (1973) 387.

<sup>57</sup> K.J. Zhou, Y.T. Qian, G.Y. Hong, Crystal Structure Communications, **11** (1982) 1695-1699.

<sup>58</sup> R.D. Shannon, Acta Cryst., **A32** (1976) 751-767.

différence entre les deux valeurs de  $Z$  obtenues pour chacune des familles rend compte de la différence de covalence liée aux effets de matrices.



**Figure I-19:** Variation du volume de la maille élémentaire des ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  orthorhombique de type III (Pnma) en fonction du numéro atomique de la terre rare.

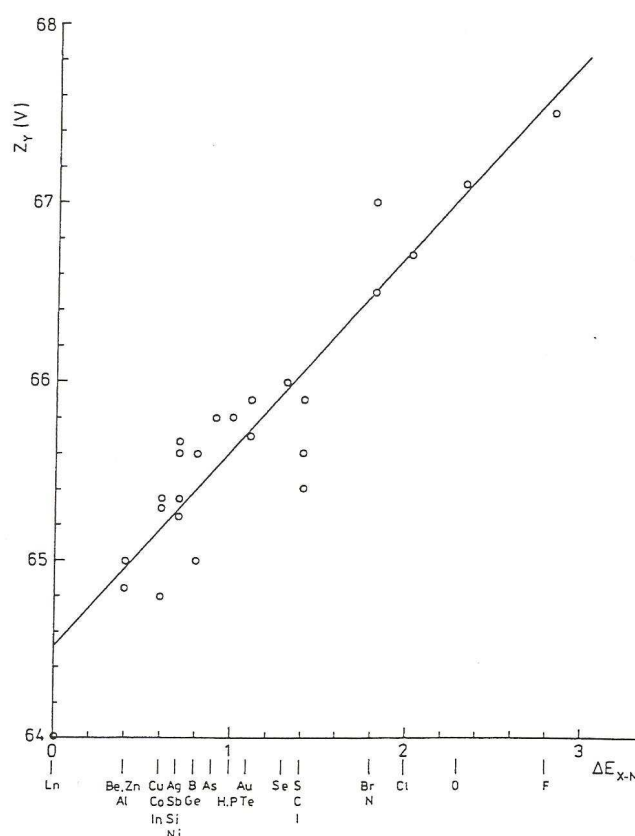
La covalence est nettement plus accentuée pour les ultraphosphates de structure monoclinique  $C2/c$  du groupe II que pour ceux du groupe III de structure orthorhombique Pnma.

En utilisant le graphe de la figure 1 de la référence<sup>51</sup> reproduit à la figure I-20 nous voyons que la différence d'électronégativité  $\Delta E_{X-M}$  entre l'yttrium et l'oxygène est très peu inférieure à la valeur théorique soit  $3,5 - 1,2 = 2,3$  dans le groupe III alors qu'elle tombe à 0,7 dans le groupe II.

Ceci corrobore les longueurs de liaisons déterminées expérimentalement. Dans  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  de structure monoclinique les longueurs de liaisons  $\langle \text{Y-O} \rangle$  moyennes, en l'occurrence 2,344 et 2,353 Å sont inférieures à la distance de Shannon, 2,419 Å, et même la distance la plus longue dans chacun des polyèdres de coordination est inférieure elle-même à la distance de Shannon.

Dans  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  de structure orthorhombique la longueur de liaison moyenne  $\langle \text{Y-O} \rangle$  est égale à 2,373 Å. Elle est aussi inférieure à la distance de Shannon mais la distance Y-O maximum dans le polyèdre de coordination est égale à 2,515 Å.





**Figure I-20:** Variation du numéro atomique fictif de l'yttrium en fonction de la différence d'électronégativité entre l'atome X et les atomes lanthanides dans les composés  $M_mX_n$ .

Par conséquent ces valeurs respectives de la différence d'électronégativité montrent que les liaisons  $\text{Ln}-\text{O}$  sont nettement plus covalentes dans les ultraphosphates en couches que dans ceux en rubans. Cette covalence se matérialise par une participation des orbitales 4f à la liaison. Le degré de covalence dans les liaisons  $\text{Ln}-\text{O}$  peut être évalué à partir de la différence d'électronégativité dans les liaisons  $\text{Y}-\text{O}$ .

Ce numéro atomique fictif peut donc être pris comme une mesure des effets de la covalence des liaisons  $\text{Ln}-\text{O}$  dans ces composés et joue un rôle similaire au paramètre de contraction liée à la covalence introduit par Shannon et Vincent<sup>59</sup> dans l'étude des liaisons dans les composés de métaux de transition.

<sup>59</sup> R.D. Shannon, H. Vincent, Structure and Bonding, **19** (1974) 1.

---

***Synthèses et  
caractérisations des  
ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$   
( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$  et  $\text{Y}$ )***

---



## **Table des matières**

<b>I- Rappels bibliographiques.....</b>	<b>79</b>
<b>I. 1- Le procédé classique de céramisation .....</b>	<b>79</b>
<b>I. 2- Le procédé sol-gel .....</b>	<b>81</b>
I. 2. 1- Principe .....	81
I. 2. 2- Chimie des alcoxydes .....	82
<b>II- Synthèses et caractérisations.....</b>	<b>89</b>
<b>II. 1- Synthèses des phases <math>\text{LnP}_5\text{O}_{14}</math> (<math>\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}</math> et <math>\text{Y}</math>) .....</b>	<b>90</b>
II. 1. 1- Synthèse par voie solide .....	90
II. 1. 2- Synthèse par voie sol-gel.....	91
<b>II. 2- Caractérisations des ultraphosphates synthétisés .....</b>	<b>97</b>
II. 2. 1- Diffraction des Rayons X.....	97
II. 2. 1. 1- <i>Remarques préliminaires sur les effets du broyage</i> .....	97
II. 2. 1. 2- <i>Etude de l'ultraphosphate <math>\text{LaP}_5\text{O}_{14}</math></i> .....	99
II. 2. 1. 2. a- $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ élaboré par voie solide.....	99
II. 2. 1. 2. b- $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ élaboré par voie sol-gel .....	101
II. 2. 1. 3- <i>Etude de l'ultraphosphate <math>\text{GdP}_5\text{O}_{14}</math></i> .....	103
II. 2. 1. 3. a- $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ élaboré par voie solide .....	103
II. 2. 1. 3. b- $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ élaboré par voie sol-gel .....	106
II. 2. 1. 4- <i>Etude de l'ultraphosphate <math>\text{YP}_5\text{O}_{14}</math></i> .....	108
II. 2. 1. 5- <i>Elaboration des matrices dopées</i> .....	111
II. 2. 2- Résonance Magnétique Nucléaire du $^{31}\text{P}$ .....	115
II. 2. 2. 1- <i>Etude de l'ultraphosphate <math>\text{LaP}_5\text{O}_{14}</math></i> .....	116
II. 2. 2. 1- <i>Etude de l'ultraphosphate <math>\text{YP}_5\text{O}_{14}</math></i> .....	117
II. 2. 3- Analyse thermique.....	121
II. 2. 3. 1- <i>Matrices (<math>\text{Gd}</math> ou <math>\text{La}</math>)<math>\text{P}_5\text{O}_{14}</math></i> .....	121
II. 2. 3. 2- <i>Matrice <math>\text{YP}_5\text{O}_{14}</math></i> .....	124
II. 2. 4- Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR).....	125
II. 2. 4. 1- <i>Matrices (<math>\text{G}</math> ou <math>\text{La}</math>)<math>\text{P}_5\text{O}_{14}</math></i> .....	125
II. 2. 4. 2- <i>Matrice <math>\text{YP}_5\text{O}_{14}</math></i> .....	132
II. 2. 5- Spectroscopie de diffusion Raman .....	136
II. 2. 5. 1- <i>Matrices (<math>\text{Gd}</math> ou <math>\text{La}</math>)<math>\text{P}_5\text{O}_{14}</math></i> .....	137
II. 2. 5. 2- <i>Matrice <math>\text{YP}_5\text{O}_{14}</math></i> .....	142
II. 2. 6- Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	145
II. 2. 7- Granulométrie laser .....	147
<b>III- Discussion.....</b>	<b>149</b>



Les propriétés physico-chimiques d'un matériau luminescent dépendent essentiellement de la nature du réseau hôte et de celle du centre actif ou ion dopant. Un moyen pour améliorer ces propriétés consiste à moduler les caractéristiques extrinsèques du luminophore, notamment sa morphologie. En effet, une distribution étroite associée à un diamètre faible de la taille des grains de la matrice engendre des gains non négligeables en termes de rendement lumineux<sup>1,2</sup>. La voie de synthèse ainsi que le profil du traitement thermique sont deux paramètres essentiels pour modifier la morphologie d'une poudre. Les composés phosphatés activés par des ions terres rares ( $\text{Ln}^{3+}$ ) présentent des caractéristiques spécifiques permettant de les utiliser dans de nombreux domaines de l'optique: luminophores pour télévision couleur ou lampes fluorescents, lasers à solides, fibres optiques, écrans radiologiques, etc...

Après avoir présenté un état de l'art des processus mis en jeu lors du procédé sol-gel, la majeure partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation structurale et morphologique des matrices ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$  et  $\text{Y}$ ), dopées ou non par les ions  $\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Tb}^{3+}$ . En ce qui concerne les techniques expérimentales utilisées, elles seront présentées dans l'Annexe I de ce mémoire.

## **I- Rappels bibliographiques**

Dans cette première partie, nous nous attacherons tout d'abord à décrire le procédé classique de céramisation « voie solide », mis en œuvre pour la préparation des matrices  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  ainsi que leurs avantages et inconvénients. Puis nous développerons le principe d'un autre procédé s'appuyant sur un protocole de synthèse par chimie « douce »: le procédé sol-gel.

### **I. 1- Le procédé classique de céramisation**

Les ultraphosphates de terres rares peuvent être obtenus par voie sèche en utilisant les oxydes de terres rares  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  et le phosphate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  comme réactif de

---

<sup>1</sup> G. Bertrand-Chadeyron, M. El-Ghozzi, D. Boyer, R. Mahiou, J.C. Cousseins, J. Alloys Compd., **317-318** (2001) 183-185.

<sup>2</sup> G. Chadeyron-Bertrand, S. Vial, J. Cellier, D. Boyer, R. Mahiou, Mater. Res. Bull., **40** (2005)1477-1482.

---

départ<sup>3</sup>. Le mélange est soigneusement broyé de manière à constituer une poudre homogène puis chauffé à une température supérieure à 260°C (voir tableau II.2 page 89) pendant plusieurs heures<sup>4</sup>. Sous l'action de la chaleur, le phosphate d'ammonium perd son eau à partir de 160°C et se transforme en acides pyro-, poly- et métaphosphoriques ce qui permet d'avoir des poudres avec des défauts de stœchiométrie dus à la volatilisation d'une partie des réactifs à haute température. Ces défauts peuvent-être cependant limités par un ajout d'un excès du réactif le plus volatil. Cette méthode par voie sèche nécessite donc beaucoup de précautions ainsi qu'un contrôle précis des réactifs utilisés afin d'obtenir le composé final pur.

En 1969, M. Beucher<sup>5</sup> a effectué la synthèse des ultraphosphates de terres rares  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}$ ) par la méthode de flux en faisant réagir les oxydes de terres rares  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  avec l'acide orthophosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en excès. La meilleure cristallisation est obtenue pour des rapports moléculaire  $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$  de l'ordre de 1/20 et des températures comprises entre 350°C et 750°C. Par la suite, l'ensemble des travaux publiés<sup>5,6,7,8</sup> sur les ultraphosphates de terres rares firent appel à la méthode de flux pour préparer ces matériaux sous forme de monocristaux. Ce mode d'élaboration présente l'avantage d'être rapide et économique mais il présente néanmoins des inconvénients. En effet, il implique des températures de calcination relativement élevées. De plus, la granulométrie des poudres synthétisées est souvent non homogène et le produit final se révèle parfois multiphasé, ceci étant dû à la volatilisation d'une partie des réactifs de départ à haute température. Ce procédé de synthèse est par définition hors équilibre.

La voie de synthèse décrite ci-dessus est couramment utilisée pour la synthèse des ultraphosphates par voie solide, et, c'est donc celle qui a retenu notre attention.

Notons cependant que dans ce procédé, les mises en forme restent limitées aux poudres. Aussi, nos travaux se sont orientés vers un autre procédé dit de « chimie douce » où les différents précurseurs sont en solution. Cette voie de synthèse offre la possibilité de contrôler la morphologie des poudres obtenues et de multiplier les mises en forme.

---

<sup>3</sup> Y. Yaqin, L. Mei, Z. Siyan, J. Lumin., **40-41** (1988) 895-896.

<sup>4</sup> Sandrine Lucas, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2003).

<sup>5</sup> M. Bagieu-Beucher, D. Tranqui, Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., **93** (1970) 505-508.

<sup>6</sup> H.Y.P. Hong, J.W. Pierce, Mater. Res. Bull., **9** (1974) 179-189.

<sup>7</sup> J.M. Cole, M.R. Lees, J.A. K. Howard, G.A. Saunders, J. Solid State Chem., **150** (2000) 377-382.

<sup>8</sup> D. Tranqui, M. Bagieu, A. Durif, Acta Cryst., **B30** (1974) 1751-1755.

---

## I. 2- Le procédé sol-gel

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen qui constate dès 1846 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide »<sup>9</sup>. Bien que connu depuis plus de 150 ans, ce procédé sol-gel n'a rencontré un véritable essor que depuis les années 1970, à partir desquelles la firme allemande Schott a mis en place un procédé industriel basé sur la chimie du sol-gel<sup>10</sup>. Les applications qui couvrent les matériaux élaborés par ce procédé sont désormais multiples<sup>11</sup>. Il offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grandes homogénéité et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles<sup>12</sup>, comme nous pourrons le voir au travers des paragraphes qui vont suivre.

### I. 2. 1- Principe

Le procédé sol-gel est un processus de polymérisation analogue à la polymérisation organique<sup>1</sup>: en partant de précurseurs moléculaires en solution, on aboutit à un réseau d'oxyde via des réactions d'hydrolyse-condensation<sup>13</sup>. Entre la solution et le solide final, on passe par des étapes intermédiaires constituées de colloïdes qui forment des sols ou des gels, d'où le nom de procédé « sol-gel ». Ces réactions s'effectuent en majorité à température ambiante ou modérée<sup>14</sup>.

A cette étape, il convient de définir les principaux termes employés lorsque l'on étudie la chimie du sol-gel<sup>1</sup>:

- Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales (1 à 1000 nm) au sein d'un liquide. La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.

---

<sup>9</sup> M. Ebelmen, Ann. Chim. Phys., **16** (1846) 129-166.

<sup>10</sup> H. Schmidt, J. Sol-gel Sci. Techn., **40** (2006) 115-130.

<sup>11</sup> D. Bimberg, D. J. Robbins, D. R. Wright, J. P. Jeser, Appl. Phys. Lett., **27** (1975) 67.

<sup>12</sup> C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The physics and Chemistry of sol-gel processing, Academic Press, San Diego (1990).

<sup>13</sup> M. Henry, J.P. Jolivet, J. Livage, Ultrastructure Processing of Advances Materials, John Wiley and Sons, New York (1992) 23-45.

<sup>14</sup> J. Livage, Actual. Chim., Oct. (1997) 4-10 « Les procédés sol-gel: de l'art du feu à la chimie douce ».



- Un gel est un réseau solide tridimensionnel interconnecté, expansé au travers d'un milieu liquide d'une manière stable. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si la trame est constituée d'unités chimiques macromoléculaires, le gel est alors qualifié de polymérique.

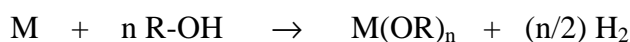
La transition du sol vers le gel peut donc s'effectuer soit en déstabilisant une solution colloïdale ou en retirant le solvant (apparition du phénomène d'aggrégation), soit en initiant une réaction de polymérisation au sein de cette solution<sup>15,16</sup>. Le passage par ces états intermédiaires sol et gel permet de mettre en forme le matériau final selon l'application à laquelle on le destine: poudres, fibres, films minces ou encore matériaux massifs.

Historiquement, deux voies principales sont décrites dans la littérature<sup>2</sup> selon que le précurseur est un sel organique dissous dans une solution aqueuse ou un alcoolate (alcoxyde) dissous dans un solvant organique. Nous développerons uniquement la seconde voie qui est celle qui a été utilisée lors de ce travail de thèse.

### I. 2. 2- Chimie des alcoxydes

Les intermédiaires réactionnels sont les alcoxydes métalliques ou composés métallo-organiques dont la formule générale  $\text{M}(\text{OR})_n$ , où M un métal de valence n et R un groupement alkyl du type  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ <sup>17,18</sup>.

Ce sont des composés facilement accessibles pour un grand nombre d'éléments du tableau périodique<sup>19</sup>: Bradley *et al*<sup>20</sup> les présentaient comme des composés hydroxydes au sein desquels l'hydrogène a été remplacé par un groupement alkyl. La méthode la plus simple pour obtenir des alcoxydes métalliques est la réaction directe entre le métal M et l'alcool  $\text{R-OH}$  telque<sup>13</sup>:



Ils peuvent également être synthétisés par réaction entre le chlorure métallique et un alcoxyde d'alcalin ou entre le chlorure métallique et l'alcool<sup>9</sup>, notamment en présence d'ammoniac  $\text{NH}_3$ <sup>15</sup>.

---

<sup>15</sup> O. Poncelet, Thèse de Doctorat, Université de Nice (1988).

<sup>16</sup> L.L. Hench, J.K. West, Chem. Rev., **90** (1990) 33-72.

<sup>17</sup> K.S. Mazdizyasni, Ceram. Int., **8** (1982) 42-56.

<sup>18</sup> D.C. Bradley, Chem. Rev., **89** (1989) 1317-1322.

<sup>19</sup> J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Prog. Solid State Chem., **18** (1988) 259-341.

<sup>20</sup> D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur, Metal Alkoxides, Academic Press, Londres (1978).

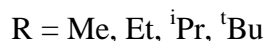
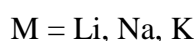
---

Outre une accessibilité simple, ces composés peuvent être purifiés facilement par les procédés classiques de distillation ou encore de recristallisation et sont très stables thermodynamiquement ce qui leur permet d'être aisément conservés en milieu inerte. Leur solubilité est importante dans de multiples solvants, ce qui représente une caractéristique importante lors de la mise en œuvre du procédé sol-gel.

De plus, la fonctionnalité et la réactivité de ces composés sont facilement modulables<sup>9,14,21</sup>, notamment en faisant varier leur sphère de coordination. On peut donc accéder à des précurseurs « sur mesure ». C'est d'ailleurs cette spécificité qui permet au procédé sol-gel d'offrir une si grande flexibilité en terme de composition de matériau. Notons enfin que les coproduits issus des réactions entre alcoxydes sont généralement volatils ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{R-OH}$ ).

### ➤ Les alcoxydes de terres rares

Dans les années 1950, Bradley *et al.*<sup>22</sup> furent les premiers à synthétiser des alcoxydes de terres rares. Plusieurs méthodes de synthèse d'alcoxydes de terres rares ont été ensuite mentionnées dans la littérature<sup>23</sup>, celle utilisée au LMI est la voie chlorure. Elle permet d'accéder à des isopropoxydes de lanthanides, selon la réaction suivante :



La complexité moléculaire en solution des alcoxydes de lanthanides est peu connue et suscite de nombreuses controverses suivant la méthode employée pour la déterminer (cryoscopie, ébulliométrie) et la nature du solvant<sup>24,25</sup>. La littérature<sup>26</sup> mentionne que les alcoxydes de lanthanides ayant des groupements R peu encombrants sont de nature polymérique ce qui diminue fortement leur solubilité. C'est ainsi que les méthoxydes et les

---

<sup>21</sup> C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, J. Non Cryst. Solids., **100** (1988) 65-76.

<sup>22</sup> D.C. Bradley, M.M. Factor, Chem. Ind., 1958.

<sup>23</sup> B.S. Sankhla, R.N. Kappor, Aust. J. Chem., **20** (1967) 685.

<sup>24</sup> U.D. Tripathi, J.M. Batwara, J. Chem. Soc. A (1967) 991.

<sup>25</sup> D.C. Bradley, A.R. Chatterjee, W. Wardlaw, J. Chem. Soc., (1956) 2260-3469.

<sup>26</sup> D.C. Bradley, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., **15** (1972) 259.

éthoxydes de lanthanides sont insolubles (la solubilité des alcoxydes  $\text{Ln}(\text{OR})_3$  n'apparaît qu'à partir des propoxydes).

### ➤ La réactivité des alcoxydes

Dans un alcoxyde  $\text{M}(\text{OR})_n$ , le nombre de ligands OR est égal au degré d'oxydation  $n$  du cation métallique. Par contre, dans l'oxyde, la coordinence  $N$  du cation est généralement supérieure à son degré d'oxydation. De ce fait, au cours des réactions d'hydrolyse et de condensation, le précurseur cherche à augmenter sa coordinence pour atteindre celle de l'oxyde et sa réactivité dépendra essentiellement de cette aptitude à augmenter sa coordinence  $N^{14}$ .

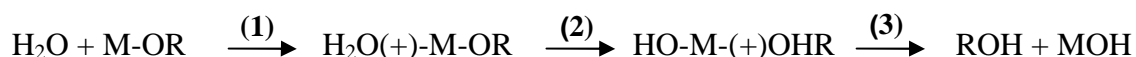
Bien que le procédé sol-gel soit connu depuis un siècle, tous les mécanismes complexes le régissant ne sont pas encore parfaitement compris. Aussi la présentation du procédé exposée ci-dessous n'est que très schématique. La chimie du procédé sol-gel se base sur l'hydrolyse et la condensation des alcoxydes.

#### 1- Hydrolyse

L'hydrolyse est une étape d'initiation ou d'activation conduisant à l'obtention de groupements réactifs :



Cette réaction correspond à la substitution nucléophile ( $\text{S}_\text{N}2$ ) d'un ligand OR par un ligand OH qui peut être décrite par un mécanisme d'addition-élimination en trois étapes illustré sur le schéma suivant :



(1): addition nucléophile d'eau sur un centre  $\text{M}^{(+)}$ .

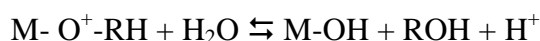
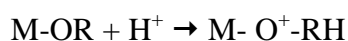
(2): transfert d'un proton de la molécule d'eau vers le groupe  $-\text{OR}$  (alcoxo).

(3): élimination de la molécule d'alcool.

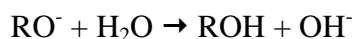
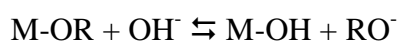
En milieu acide, le groupe alcoxo est protoné dans un premier temps, ce qui permet d'augmenter le caractère électrophile de l'élément M et donc de faciliter l'attaque nucléophile

de la molécule d'eau. Le départ du groupement OR sera également favorisé dans ces conditions. Le mécanisme est différent en milieu basique puisque dans ce cas l'attaque de M se fait par un anion hydroxyde  $\text{OH}^-$  qui possède un fort pouvoir nucléophile, le groupe partant étant alors un anion alcoxyde  $\text{RO}^-$ . Le schéma ci-dessous illustre les mécanismes d'hydrolyse en milieu acide et basique<sup>1,27</sup>:

Hydrolyse en milieu acide



Hydrolyse en milieu basique



## 2- Condensation

Les réactions de condensation mettent en jeu les fonctions M-OH formées lors de l'hydrolyse et conduisent à la formation de liaisons M-O-M. Deux types de réaction peuvent se produire: soit une réaction d'oxolation (eq. 1), soit réaction d'alcoxolation (eq. 2).



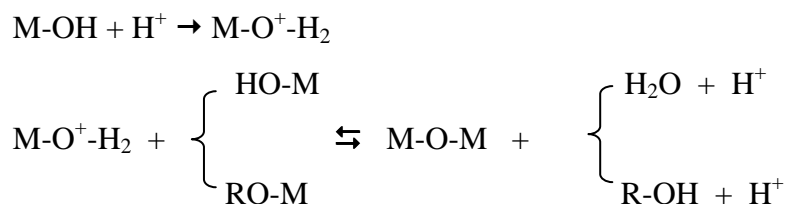
Il s'agit de réactions de substitution(s) nucléophile(s) qui procèdent selon un mécanisme similaire à celui de l'hydrolyse (attaque nucléophile suivie d'un transfert de proton) et qui s'accompagnent du départ d'une molécule d'eau (oxolation) ou d'alcool (alcoxolation).

Comme pour l'étape précédente, les mécanismes des réactions de condensation diffèrent selon le pH, acide ou basique<sup>1,22</sup>. En catalyse acide, l'oxygène du groupement M-OH est d'abord protoné par un ion  $\text{H}^+$ , avant d'être attaqué par un autre groupement M-OH non protoné ou par un groupement alcoxo. En milieu basique, l'espèce réactive est l'anion  $\text{M-O}^-$  obtenu par action d'un ion hydroxyde sur une fonction M-OH.

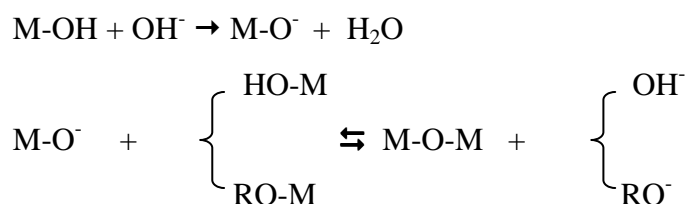
---

<sup>27</sup> J.E. Mark, Heterogen. Chem. Rev., **3** (1996) 307.

Condensation en milieu acide

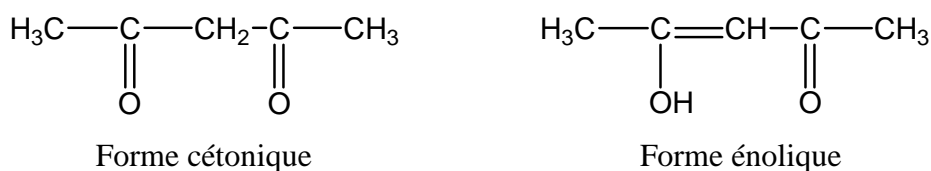


Condensation en milieu basique

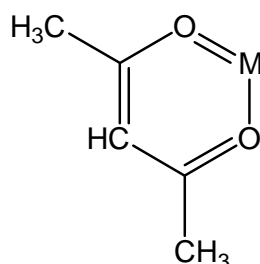


La plupart des alcoxydes sont très réactifs vis-à-vis de l'hydrolyse. Ils doivent être manipulés avec précaution afin d'éviter la précipitation rapide de l'oxyde. Il faut ralentir ces réactions en complexant le cation métallique avant d'initier les réactions d'hydrolyse condensation, en utilisant par exemple un ligand chélatant qui bloque les réactions de condensation et diminue les possibilités de polymérisation (agent de terminaison). On obtient ainsi de nouveaux précurseurs moléculaires dont la structure, la réactivité et surtout la fonctionnalité sont complètement différentes.

Lors de nos synthèses, nous avons essentiellement utilisé une  $\beta$ -dicétone, l'acétylacétone, communément symbolisée « acac ». Cette molécule se présente sous deux formes tautomères :



La forme énolique, qui possède un groupe hydroxyle réactif, agit très rapidement sur les alcoxydes métalliques en donnant des structures stables par l'effet chélatant du groupe  $\beta$ -dicétone. La liaison M-O due à l'acétylacétone est plus forte que la liaison M-OR de l'alcoxyde. La stabilité du composé provient de l'effet de conjugaison créé par le cycle aromatique:



### Stabilisation de l'atome métallique M par l'acétylacétone

On réalise ainsi un véritable contrôle chimique des réactions de condensation qui permet d'optimiser la structure et la morphologie du matériau final. En jouant sur les taux respectifs de complexation et d'hydrolyse, on peut contrôler la taille des objets que l'on forme et obtenir des clusters moléculaires ou des particules colloïdales<sup>28</sup>.

L'ensemble des paramètres influençant le déroulement des réactions précédemment détaillées, et donc les caractéristiques du matériau final, sont regroupés dans le tableau II-1<sup>1,9,10,29,30,31</sup>.

---

<sup>28</sup> J. Livage, Act. Chim., **10** (1997) 4-10.

<sup>29</sup> C. Sanchez, J. Livage, New J. Chemi., **14** (1990) 513-521.

<sup>30</sup> S. Sakka, H. Kozuka, S.H. Kim, proceeding of the 3rd international conference on Ultrastructure processing of ceramic, glass and composites, Février 1987, San Diego; edited by J.D. Mackenzie, New York (1988) 159-171.

<sup>31</sup> P. Colomban, L'industrie céramique, **792** (1985) 186-196.

---

**Tableau II-1:** Influence des paramètres de synthèse par procédé sol-gel.

➤ **Degré d'hydrolyse noté  $h = [\text{H}_2\text{O}] / \text{M}(\text{OH})_n$ :**

- Si  $h < 1$ , formation d'oxo-alcoxydes ou de clusters moléculaires.
- Si  $1 < h < n$ , formation de gels polymériques (chaînes).
- Si  $h > n$ , formation de polymères réticulés, de gels particuliers ou de précipités.

➤ **Nature du métal M et polarité de la liaison M-O-R:**

- Le degré d'ionicté de la liaison M-O dépend de la taille et de la charge de M.
- Plus la liaison M-O a un caractère ionique, plus l'alcoxyde est réactif.

➤ **Nature des groupements alkyls R:**

La sensibilité de l'alcoxyde à l'hydrolyse décroît avec l'augmentation du groupement R (effet stérique et hydrophobie).

➤ **Nombre de groupes alcoxo dans  $\text{M}(\text{OR})_n$ :**

La vitesse d'hydrolyse de l'alcoxyde diminue avec l'augmentation du nombre de groupements -OR.

➤ **pH de la solution:**

- Un pH acide facilite les réactions d'hydrolyse et donc la formation de composés à chaînes linéaires (gels polymériques).
- Un pH basique favorise plutôt les réactions de condensation et ainsi l'obtention de matériaux à chaînes ramifiées (gels particuliers).

➤ **Solvant et dilution:**

- Un solvant protique polaire améliore la vitesse des réactions d'hydrolyse.
- En milieu dilué, les espèces chimiques étant plus dispersées, les cinétiques de réactions dépendent de la diffusion des molécules dans la solution.

➤ **Température du milieu réactionnel:**

Une température plus élevée entraîne une augmentation des vitesses de réaction.

Le principal atout du procédé sol-gel est de permettre l'élaboration de matériaux dont la mise en forme, les caractéristiques morphologiques et la structure sont ajustables. Pour ce faire, il est nécessaire de maîtriser l'ensemble du processus, étape par étape en particulier la transition sol  $\rightarrow$  gel.

Concernant plus particulièrement les phosphates de terres rares, signalons les travaux de Guo *et al*<sup>32</sup> qui ont préparé des orthophosphates en milieu aqueux et éthanolique. Le gel est obtenu par ces auteurs à partir du mélange d'une solution éthanolique de chlorure de lanthanide et d'une solution d'acide phosphorique. Plus récemment, Briche *et al*<sup>33</sup> ont obtenu les polyphosphates  $(\text{Y}, \text{Lu})(\text{PO}_3)_3$ : Eu, Tb, par voie sol-gel sous forme de poudre. Nous pouvons signaler qu'à notre connaissance, aucun ultraphosphate de terres rares n'a été élaboré par le procédé sol-gel.

## II- Synthèses et caractérisations

Dans la première partie de ce chapitre, nous nous sommes attachés à donner une description du procédé sol-gel en expliquant les avantages liés à cette technique d'élaboration. Des études antérieures menées au Laboratoire des Matériaux Inorganiques sur les matrices oxydes (borates, aluminates, titanates) ont montré une amélioration des rendements de luminescence des matériaux issus de la voie sol-gel comparativement aux mêmes matrices préparées par une voie de céramisation classique.

Ces résultats prometteurs nous ont donc incités à adapter ce procédé de synthèse par chimie douce aux ultraphosphates.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, les conditions opératoires retenues pour la synthèse par voie sol-gel des matrices  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$  et  $\text{Y}$ ) non dopées et dopées par les ions europium et terbium trivalent seront présentées. Nous avons également réalisé la synthèse de ces ultraphosphates par voie solide afin de comparer les propriétés structurales, morphologiques et optiques des matrices préparées par ces deux voies de synthèse.

L'ensemble des caractérisations structurales et morphologiques effectuées sur ces composés sera détaillé. Les techniques expérimentales utilisées pour effectuer ces caractérisations seront présentées dans l'annexe I de ce mémoire.

---

<sup>32</sup> Y. Guo, P. Woznicki, J. Mater. Res., **11** (1996) 639-649.

<sup>33</sup> S. Briche, D. Zambon, D. Boyer, G. Chadeyron, R. Mahiou, Opt. Mater., **28** (2006) 615-620.

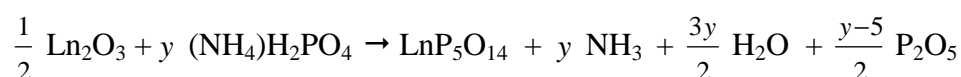


## II. 1- Synthèses des phases $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ et $\text{Y}$ )

Afin de mettre en évidence l'influence du protocole de synthèse sur les caractéristiques physico-chimiques et sur les propriétés optiques des poudres d'ultraphosphates activés par des ions de terres rares, nous avons synthétisé des échantillons de formulations  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  par voie solide et par le procédé sol-gel.

### II. 1. 1- Synthèse par voie solide

Le mode opératoire correspond à celui énoncé dans la première partie de ce chapitre (paragraphe I-1).



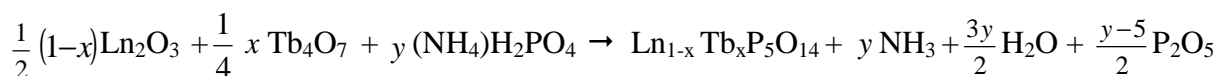
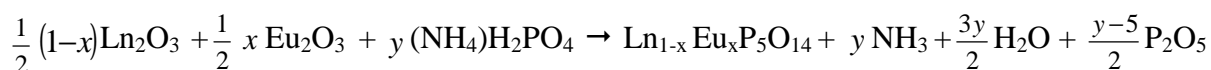
Les réactifs ainsi que les conditions de synthèse retenues (rapport P/Ln et températures de cristallisation) sont donnés dans le tableau II-2:

**Tableau II-2:** Conditions de synthèse retenues pour les matrices  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  élaborées par voie solide.

	Rapport P/Ln	Température de cristallisation	Durée de calcination
<b><math>\text{LaP}_5\text{O}_{14}</math></b>	P/La = 30	$450^\circ\text{C} \leq \theta \leq 700^\circ\text{C}$	30 h
<b><math>\text{GdP}_5\text{O}_{14}</math></b>	P/Gd = 30	$450^\circ\text{C} \leq \theta \leq 700^\circ\text{C}$	30 h
<b><math>\text{YP}_5\text{O}_{14}</math></b>	P/Y = 40	$350^\circ\text{C} \leq \theta \leq 800^\circ\text{C}$	48 h

Les réactifs anhydres finement broyés ont été préchauffés dans un premier temps à  $300^\circ\text{C}$  pendant 3 heures pour les matrices à base de gadolinium et de lanthane et pendant 12 heures pour la phase à l'yttrium, puis portés à la température de traitement final indiquée dans le tableau II-2. Les produits obtenus sont récupérés par lavage à l'eau chaude, pour éliminer l'excès de  $\text{P}_2\text{O}_5$  sous forme d'acide phosphorique, puis filtrés et séchés à l'air.

Des matrices dopées par les ions europium ou terbium trivalents ont été obtenues, à l'état solide, de manière absolument analogue à celle utilisée pour synthétiser les composés non dopés. Les ions  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  dopants ont été introduits sous forme d'oxydes, en l'occurrence  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  et  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  respectivement.



Les taux de dopage donnés en pourcentage molaire (Tableau II-3), sont calculés par la formule suivante (cas d'un dopage avec l'euprium trivalent) :

$$\% \text{ molaire en ions } \text{Eu}^{3+} = \left( \frac{n[\text{Eu}_2\text{O}_3]}{n[\text{Eu}_2\text{O}_3] + n[\text{Ln}_2\text{O}_3]} \right) \times 100$$

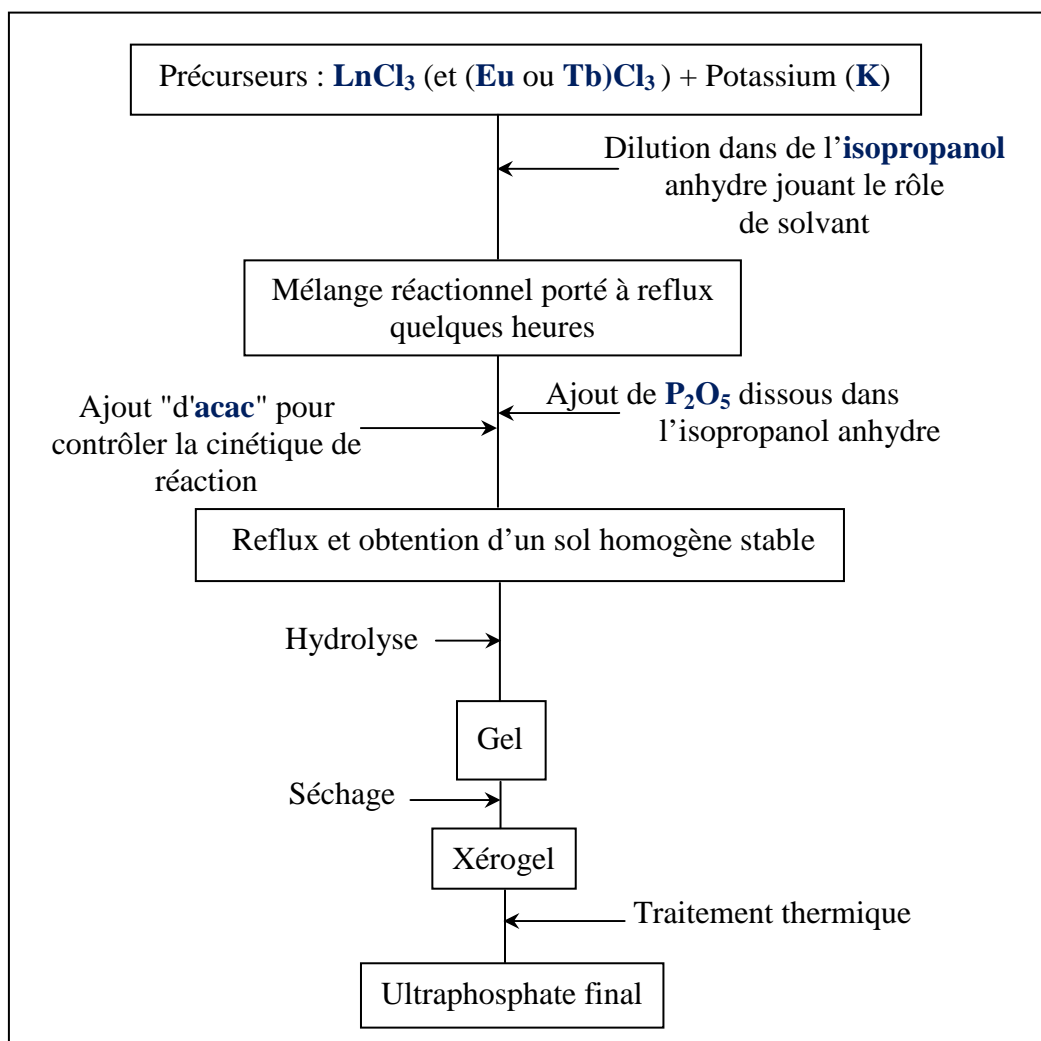
**Tableau II-3:** Echantillons  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ : Eu et  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ : Tb ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$  et  $\text{Y}$ ) élaborés par voie solide.

Matrices élaborées	Taux de dopage (concentration molaire)
<b><math>\text{LaP}_5\text{O}_{14}</math>: Eu</b>	$\text{Eu}^{3+}$ : de 1% à 100%
<b><math>\text{LaP}_5\text{O}_{14}</math>: Tb</b>	$\text{Tb}^{3+}$ : de 1% à 100%
<b><math>\text{GdP}_5\text{O}_{14}</math>: Eu</b>	$\text{Eu}^{3+}$ : 1% - 5% - 10% - 15% - 20%
<b><math>\text{GdP}_5\text{O}_{14}</math>: Tb</b>	$\text{Tb}^{3+}$ : 1% - 5% - 10% - 15% - 20%
<b><math>\text{YP}_5\text{O}_{14}</math>: Eu</b>	$\text{Eu}^{3+}$ : de 1% à 100%
<b><math>\text{YP}_5\text{O}_{14}</math>: Tb</b>	$\text{Tb}^{3+}$ : de 1% à 100%

## II. 1. 2- Synthèse par voie sol-gel

Les matrices étudiées au cours de ce travail de thèse ont également été élaborées par un protocole de synthèse basé sur le procédé sol-gel et similaire à celui développé au LMI pour les matrices borates<sup>34</sup>. Ce protocole a été adapté à la synthèse des matrices  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$  et  $\text{Y}$ ) non dopées et dopées par les ions europium ou terbium trivalents. La figure II-1 donne une description schématique des différentes étapes de la synthèse. Notons que les précurseurs chlorures utilisés sont introduits en quantités stœchiométriques.

<sup>34</sup> D. Boyer, Thèse de Doctorat, Université Clermont II (2000).



**Figure II-1:** Schéma du protocole de synthèse pour l'élaboration par voie sol-gel des ultraphosphates de formulation  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  (non dopés et dopés).

Toutes les manipulations ont été réalisées sous atmosphère inerte (Argon) de façon à éviter toute altération des alcoxydes, ces derniers étant très sensibles à l'humidité. Toutes les pesées ont été effectuées dans une boîte à gants (Figure II-2) et les précurseurs ou les solvants utilisés lors de ces synthèses étaient anhydres.

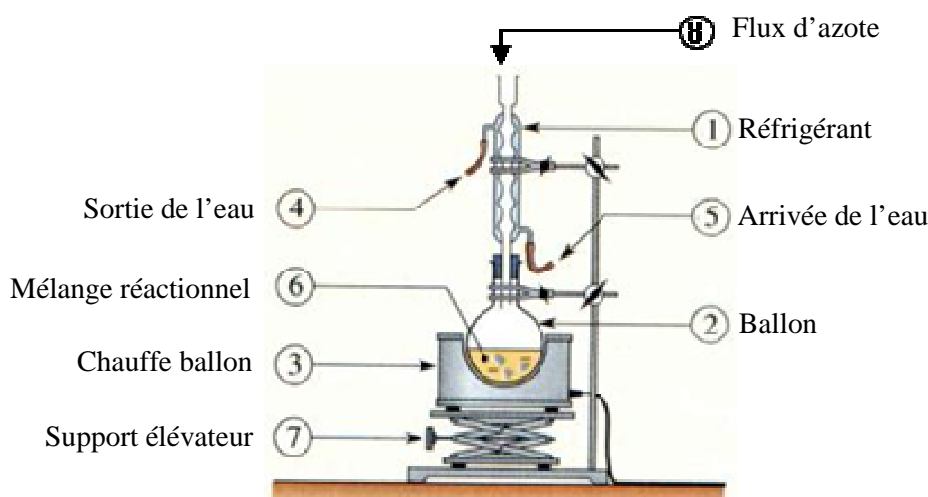


**Figure II-2:** Boite à gants utilisée pour effectuer les pesées.

Nous allons maintenant décrire en détail les différentes étapes de la synthèse par voie sol-gel conduisant à l'obtention d'échantillons polycristallins.

Les phosphates élaborés sous forme de poudres résultent de l'hydrolyse, de la condensation et de la gélification d'un mélange de chlorures de terres rares et d'un alcoxyde de phosphore. Cette procédure est proche de celle utilisée par S. Briche *et al.*<sup>33</sup>.

La première étape consiste à synthétiser l'alcoxyde de gadolinium, de lanthane ou d'yttrium et éventuellement de terre rare (dopages). Pour cela, les chlorures anhydres correspondants  $\text{LnCl}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$  ou  $\text{Y}$ ; (1-x) éq. Aldrich 99,99%) et  $\text{Ln}'\text{Cl}_3$  ( $\text{Ln}' = \text{Eu}$  ou  $\text{Tb}$ ; x éq. Aldrich 99,99%) sont pesés en boîte à gants, sous atmosphère d'argon, avant d'être dissous dans l'isopropanol anhydre (iPrOH ; Aldrich 99,8+% ou Acrös Organics). On obtient ainsi la *solution A*. Cette dissolution s'opère dans un ballon "tricol", à température ambiante et sous agitation vigoureuse durant 30 minutes pour les alcoxydes de gadolinium et d'yttrium et pendant environ 12 heures pour l'alcoxyde de lanthane (12 heures d'agitation minimum sont nécessaires pour solubiliser le chlorure de lanthane dans l'isopropanol anhydre). Le dispositif expérimental utilisé est représenté à la figure II-3.



**Figure II-3:** Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les synthèses par le procédé sol-gel.

Par ailleurs, des morceaux de potassium métallique (3 éq. Aldrich 98%), conservés dans de l'huile minérale, sont soigneusement nettoyés avant d'être pesés et mis en solution dans l'isopropanol anhydre sous atmosphère d'argon (*solution B*). Après totale dissolution, cet isopropoxyde de potassium est ajouté à la *solution A* sous une forte agitation et le mélange est porté à reflux à environ  $85^\circ\text{C}$  (ce qui correspond à la température d'ébullition de l'isopropanol) pendant 1 heure. On obtient ainsi une *solution C*.

Dès l'ajout de la *solution B*, on observe une réaction exothermique et un précipité blanc de  $\text{KCl}$  se forme instantanément.

Une procédure absolument analogue a été utilisée pour la synthèse des matrices dopées<sup>35,36</sup>.

Les réactivités des isopropoxydes d'éléments lanthanidiques et d'yttrium, d'une part, et de phosphore, d'autre part, sont différentes<sup>2,37</sup>. L'expérience a montré que le mélange de ces deux alcoxydes ( $\text{Ln}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$  ou  $\text{Y}$ ) et  $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ) suivi d'un reflux de plusieurs heures ne permet pas d'obtenir le produit final désiré.

La cinétique de réaction de l'isopropoxyde de lanthanide est plus rapide que celle de son homologue phosphoré<sup>3</sup>, tant et si bien qu'afin de pallier à ce problème, nous avons choisi de modifier la réactivité de l'isopropoxyde de lanthanide par l'ajout d'un agent chélatant,

<sup>35</sup> L. M. Brown, K.S. Mazdizyani, Inorg. Chem., **9** (12) (1970) 2783.

<sup>36</sup> K.S. Mazdizyani, C.T. Lynch, J.S. Smith, Inorg. Chem., **5** (3) (1966) 342.

<sup>37</sup> S. Vial, Rapport de DEA, Université Blaise Pascal (2002).

la 2,4-propanedione, plus communément appelée acétylacétone (acac). Ainsi 3 équivalents d'acac sont additionnés au mélange réactionnel (*solution C*) et la réaction se poursuit alors pendant deux heures, toujours sous agitation vigoureuse et sous reflux à  $85^\circ\text{C}$ . Après retour à la température ambiante, le précipité de KCl toujours présent dans le mélange réactionnel est éliminé par centrifugation, à ce stade de la synthèse, pour les phases au gadolinium et à l'yttrium, et en fin de synthèse (c'est-à-dire après l'ajout du précurseur phosphore) pour la phase au lanthane. On récupère alors une solution nommée *D*.

La deuxième étape de ce protocole de synthèse consiste à préparer un alcoxyde phosphoré. Pour ce faire une quantité adéquate de  $\text{P}_2\text{O}_5$  pulvérulent est solubilisée dans de l'isopropanol anhydre, à la température ambiante et sous agitation vigoureuse durant une heure (*solution E*).

Les deux solutions *D* et *E* sont alors mélangées et agitées pendant 6 heures à température ambiante. Une solution limpide et homogène est alors obtenue; c'est le sol. Ce sol est hydrolysé par ajout d'un excès d'eau distillée, ce qui conduit à l'apparition d'un gel transparent qui est étuvé à  $80^\circ\text{C}$  pour pendant 24 heures. Le xerogel ainsi formé est placé dans une nacelle en alumine et calciné à la température désirée afin d'obtenir une phase cristallisée.

L'expérience montre qu'il est nécessaire de travailler avec un excès d'environ 100% d'anhydride phosphorique, par rapport à la quantité stœchiométrique, pour obtenir un produit final pur. Les phases étudiées ont été identifiées par diffraction des rayons X (cf paragraphe II.2.1), après un traitement thermique du xérogel à une température comprise entre  $350$  et  $700^\circ\text{C}$ . Le tableau II-4 résume les principales conditions opératoires utilisées pour la préparation des matrices ultraphosphates.

**Tableau II-4:** Conditions de synthèse retenues pour l'obtention des ultraphosphates par le procédé sol-gel.

	$\text{LnCl}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Gd},$ $\text{La}$ et $\text{Y}$ )	$\text{K}$	acac	$\text{P}_2\text{O}_5$	Durée du traitement thermique	Température de traitement thermique
$\text{LaP}_5\text{O}_{14}$	1 éq	3 éq	3 éq	4,75 éq	30 h	$350^\circ\text{C} \leq \theta \leq 700^\circ\text{C}$
$\text{GdP}_5\text{O}_{14}$	1 éq	3 éq	3 éq	4,75 éq	30 h	$350^\circ\text{C} \leq \theta \leq 600^\circ\text{C}$
$\text{YP}_5\text{O}_{14}$	1 éq	3 éq	3 éq	5 éq	48 h	$350^\circ\text{C} \leq \theta \leq 600^\circ\text{C}$

Des conditions expérimentales similaires ont été retenues et des domaines de cristallisation identiques ont été observés pour les phases dopées  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$ .

Comme nous l'avons dit dans le protocole de synthèse que nous venons de détailler, le chlorure de potassium  $\text{KCl}$  ( $T_f = 776^\circ\text{C}$ ) est éliminé en cours de synthèse pour les matrices  $(\text{Gd}$  ou  $\text{Y})\text{P}_5\text{O}_{14}$  et en fin de réaction (après l'ajout de l'alcoxyde phosphoré) pour la matrice  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ . Ces conditions expérimentales conduisent à des matrices ultraphosphates pures.

Nous avons, lors de nos premières synthèses, opérés en éliminant le précipité  $\text{KCl}$  de la solution d'alcoxyde, dans un premier temps, au cours de la synthèse et dans un deuxième temps, en fin de synthèse. Dans le premier cas, l'ultraphosphate de lanthane obtenu n'est pas pur. Par contre, dans le deuxième cas (élimination de  $\text{KCl}$  en fin de réaction) l'ultraphosphate obtenu est parfaitement pur.

Il est évident que le potassium présent dans la solution participe à la réaction chimique, soit en entrant dans la composition d'une phase phosphatée, soit en créant un effet tampon au niveau de la solution, voire les deux simultanément.

Même si le rôle du potassium nécessite une étude complémentaire, le protocole décrit précédemment (élimination de  $\text{KCl}$  en fin de réaction) a permis d'obtenir à l'état pur la phase  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  non dopée et dopée par les ions  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$ .

Le tableau II-5 récapitule l'ensemble des phases  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  préparées par voie sol-gel

**Tableau II-5:** Echantillons  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}:\text{Eu}$  et  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$  et  $\text{Y}$ ) élaborées par voie sol-gel.

Matrices élaborées	Taux de dopage (concentrations molaires)
<b><math>\text{LaP}_5\text{O}_{14}</math></b>	non dopée
	$\text{Eu}^{3+}$ : 5% - 10%
	$\text{Tb}^{3+}$ : 5% - 10%
<b><math>\text{GdP}_5\text{O}_{14}</math></b>	non dopée
	$\text{Eu}^{3+}$ : 1% - 5% - 10% - 15% - 20%
	$\text{Tb}^{3+}$ : 1% - 5% - 10% - 15% - 20%
<b><math>\text{YP}_5\text{O}_{14}</math></b>	non dopée
	$\text{Eu}^{3+}$ : 5% - 10%
	$\text{Tb}^{3+}$ : 5% - 10%

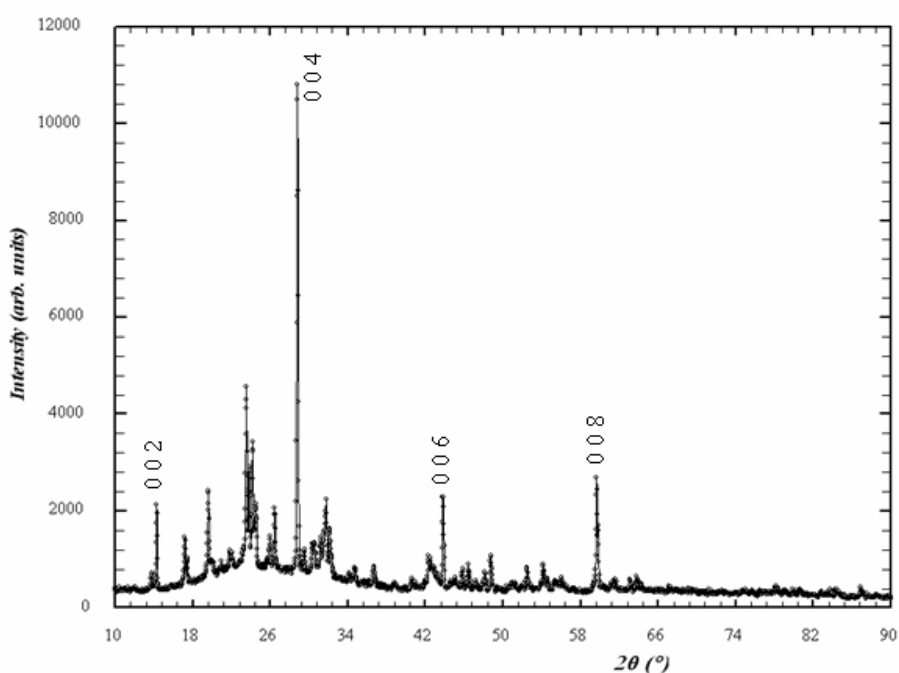
## II. 2- Caractérisations des ultraphosphates synthétisés

Les matériaux synthétisés sous forme de poudre par voie solide et par le procédé sol-gel ont été caractérisés par différentes techniques. Ces caractérisations sont destinées à analyser le processus de cristallisation ainsi que les propriétés structurales et morphologiques de nos composés. Tous les appareillages utilisés ainsi que les techniques instrumentales sont décrits en annexe I.

### II. 2. 1- Diffraction des Rayons X

#### II. 2. 1. 1- *Remarques préliminaires sur les effets du broyage*

Dans nos conditions expérimentales les synthèses des ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  par voie solide ont toujours conduit à l'obtention de monocristaux. Les échantillons pulvérulents que nous destinions à l'étude optique ont donc été obtenus par broyage des monocristaux. Nous nous sommes aperçus alors que le broyage des échantillons avait un très fort impact sur l'allure de leurs diffractogrammes X. La figure II-4 donne à titre d'exemple le diffractogramme X obtenu à partir de monocristaux de la forme monoclinique  $\text{C2/c}$  de l'ultraphosphate  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  broyés modérément.

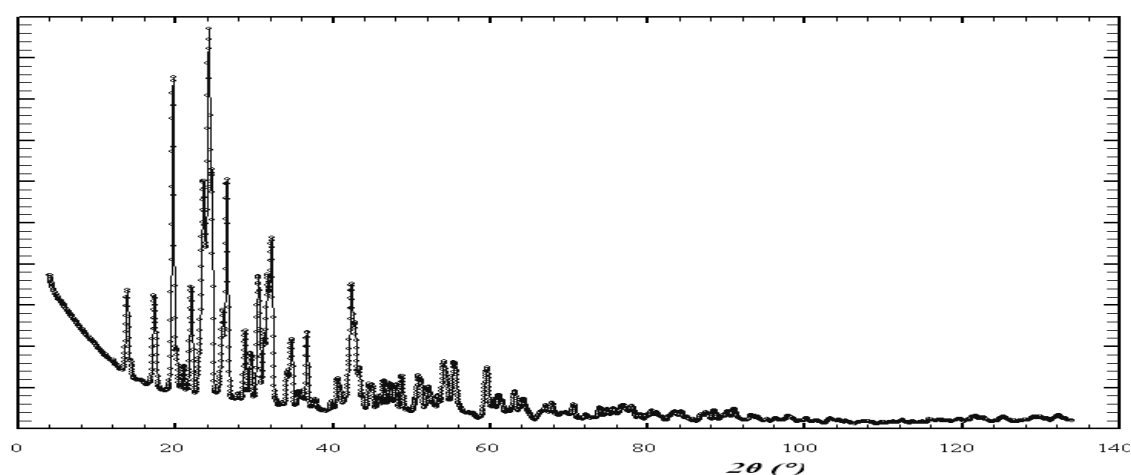


**Figure II-4:** Diffractogramme X de l'échantillon  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  faiblement broyé.

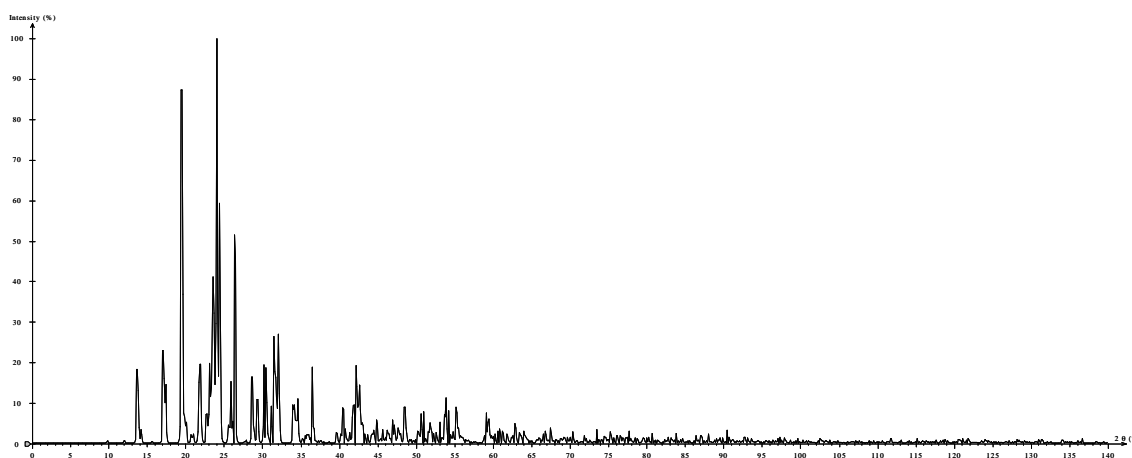


Ce diffractogramme présente aux faibles angles une bosse qui s'étale typiquement entre  $12$  et  $40^\circ$  en  $2\theta$  ; Cette caractéristique pourrait être le reflet d'une partie amorphe englobée dans l'échantillon polycristallin. De plus on constate à partir de cette figure que les réflexions du type  $0\ 0\ \ell$  (où  $\ell$  doit être pair en raison des conditions d'existence du groupe spatial  $\text{C2/c}$ ) sont très intenses et exacerbées par rapport à l'ensemble des pics de diffraction. Néanmoins ce diffractogramme X a pu être indexé avec la maille classique de  $2000\ \text{\AA}^3$  caractéristique des ultraphosphates monocliniques  $\text{C2/c}$  de type II.

La figure II-5 représente le diffractogramme X obtenu avec le même échantillon mais après un broyage plus poussé ayant permis d'obtenir une poudre passant à travers un tamis de  $80\mu$ . Nous constatons alors que ce diffractogramme X est beaucoup plus conforme au diffractogramme X théorique calculé à partir des résultats de notre étude cristallographique présentée au chapitre I et représenté par la figure II-6.



**Figure II-5:** Diffractogramme X de l'échantillon  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  fortement broyé.



**Figure II-6:** Diffractogramme X de l'échantillon  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  simulé d'après l'étude structurale.

Ce diagramme ne présente plus la bosse qui caractérisait le diagramme initial. Il semble donc que le broyage plus poussé que nous avons fait subir à l'échantillon ait contribué à résorber la partie amorphe.

Une explication plausible sur l'origine de celle-ci serait la présence d'une couche vitrifiée entourant les cristaux qui apparaît à la fin de la synthèse et que l'on doit dissoudre dans l'eau chaude pour éliminer l'excès de  $\text{P}_2\text{O}_5$  produit au cours de la synthèse et libérer les cristaux de leur flux. Il pourrait donc s'agir d'un verre phosphaté très riche en  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

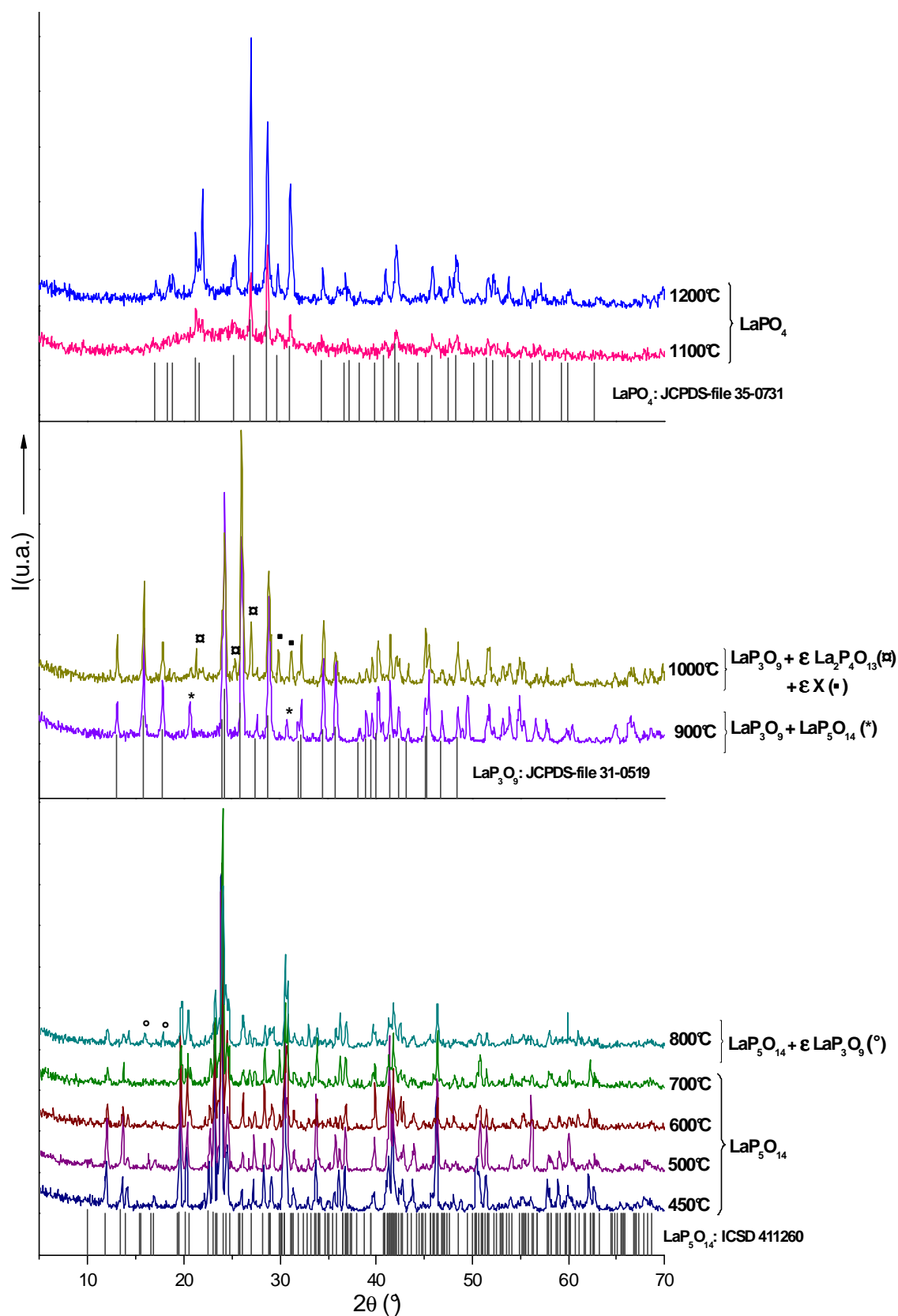
Compte tenu de cette observation les échantillons synthétisés par voie solide et destinés à l'étude optique ont été finement broyés avant d'être soumis à une caractérisation physico-chimique et à la diffraction X en particulier.

### **II. 2. 1. 2- Etude de l'ultraphosphate $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$**

Comme l'a montré notre étude cristallographique effectuée sur un cristal maclé et présentée au chapitre I ainsi que l'étude cristallochimique récapitulative des ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ , l'ultraphosphate de lanthane  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  ne présente qu'une variété cristallographique monoclinique cristallisant avec le groupe spatial  $\text{P}2_1/\text{c}$ . La structure de cet ultraphosphate initialement déterminée par J.M. Cole *et al.* et répertoriée sous le numéro ICSD 411260 a été confirmée par notre étude. Nous avons par conséquent pris le diagramme de rayons X simulé à partir de cette référence pour identifier cette phase dans nos synthèses.

#### **II. 2. 1. 2. a- $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ élaboré par voie solide**

L'évolution thermique du diffractogramme X de l'échantillon préparé par voie solide (Figure II-7) montre que cette forme monoclinique  $\text{P}2_1/\text{c}$  de l'ultraphosphate  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  apparaît quasiment pure dès  $450^\circ\text{C}$  et qu'elle persiste en tant que telle jusqu'à  $700^\circ\text{C}$ . A  $800^\circ\text{C}$  cet ultraphosphate commence à se décomposer en donnant le polyphosphate  $\text{LaP}_3\text{O}_9$ , lequel devient la phase majoritaire de l'échantillon à  $900^\circ\text{C}$ . Ce polyphosphate se décompose à son tour aux environs de  $1000^\circ\text{C}$  en donnant le composé  $\text{La}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ . Ce composé se transforme progressivement à partir de cette température, par perte d'une molécule de  $\text{P}_2\text{O}_5$  en la variété monazite de l'orthophosphate  $\text{LaPO}_4$ . Cet orthophosphate est la phase majoritairement obtenue à  $1200^\circ\text{C}$  et nécessite un chauffage prolongé ou une élévation de température pour être parfaitement cristallisé.



**Figure II-7:** Evolution thermique des diffractogrammes X de la composition  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  élaborée par voie solide.

### II. 2. 1. 2. b- $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ élaboré par voie sol-gel

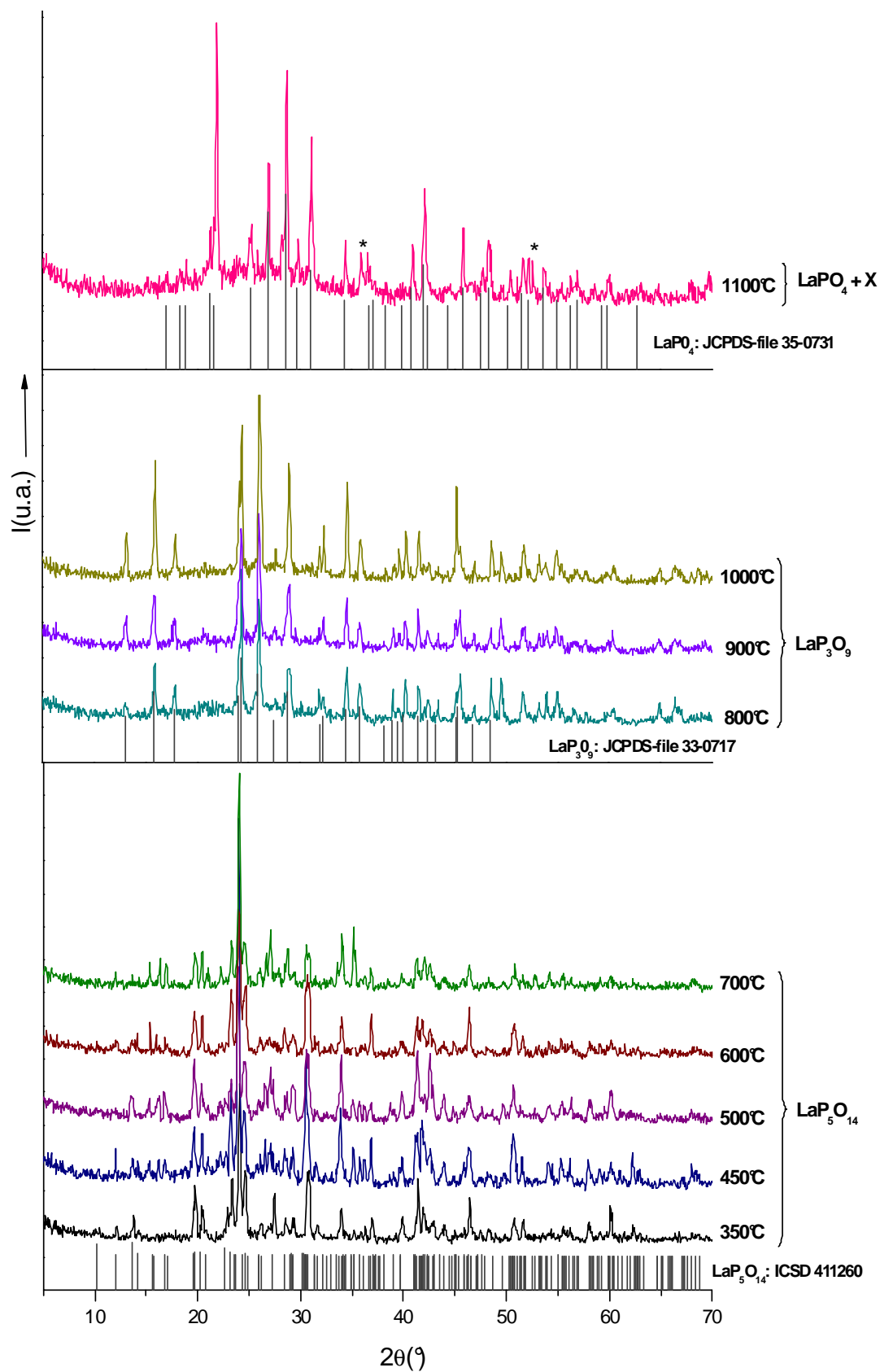
L'évolution thermique du diffractogramme X de l'échantillon préparé par voie sol-gel (Figure II-8) montre que la phase monoclinique  $\text{P}_21/c$  cristallise dès la température de  $350^\circ\text{C}$  et qu'elle subsiste jusqu'à  $700^\circ\text{C}$  environ. Au delà de cette température elle se décompose par perte d'une molécule de  $\text{P}_2\text{O}_5$  en polyphosphate  $\text{LaP}_3\text{O}_9$ . Contrairement à l'échantillon obtenu par voie solide, ce polyphosphate est la seule phase identifiée entre  $800$  et  $1000^\circ\text{C}$ . Sa décomposition intervient dès  $1100^\circ\text{C}$  en générant l'orthophosphate  $\text{LaPO}_4$  de type monazite et une phase minoritaire également observée dans le cas de la synthèse par voie solide.

Si le comportement thermique des échantillons obtenus par voie solide et voie sol-gel est globalement le même, quelques petites différences apparaissent toutefois.

Pour des traitements thermiques effectués entre  $700$  et  $1000^\circ\text{C}$ , on constate une légère différence entre les échantillons synthétisés par voie solide et voie sol-gel dans la mesure où l'on n'observe pas la phase  $\text{La}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$  dans l'évolution thermique de l'échantillon issu du sol-gel. Le tableau II-6 résume les processus observés lors de la décomposition thermique des échantillons.

**Tableau II-6:** Réactions de décomposition observées dans les matrices à base de lanthane.

Voie de synthèse retenue	Traitement Thermique	Réactions de décomposition à haute température
Voie sol-gel	$T > 700^\circ\text{C}$	$\text{LaP}_5\text{O}_{14} \rightarrow \text{LaP}_3\text{O}_9 + \text{P}_2\text{O}_5$
		$\text{LaP}_3\text{O}_9 \rightarrow \text{LaPO}_4 + 2 \text{P}_2\text{O}_5$
Voie solide	$T > 700^\circ\text{C}$	$\text{LaP}_5\text{O}_{14} \rightarrow \text{LaP}_3\text{O}_9 + \text{P}_2\text{O}_5$
		$2 \text{LaP}_3\text{O}_9 \rightarrow \text{La}_2\text{P}_4\text{O}_{13} + \text{P}_2\text{O}_5$
		$\text{La}_2\text{P}_4\text{O}_{13} \rightarrow \text{LaPO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$

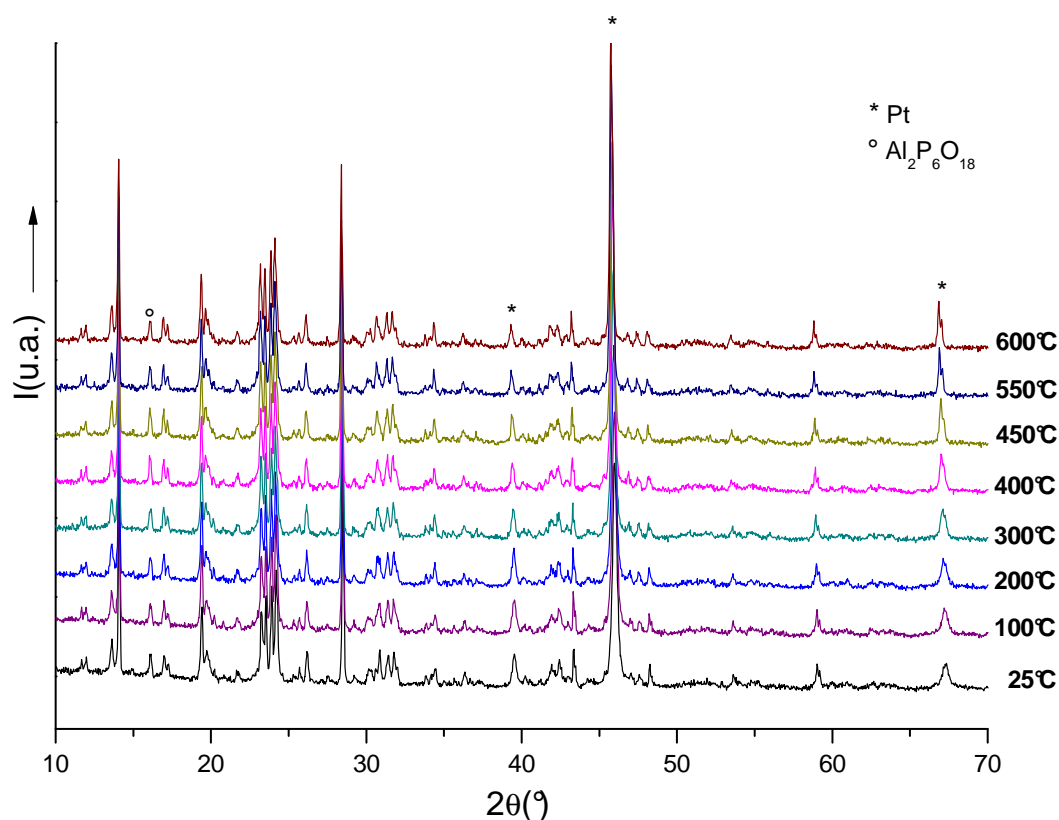


**Figure II-8:** Evolution thermique des diffractogrammes X de la composition  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  élaborée par voie sol-gel.

### II. 2. 1. 3- Etude de l'ultraphosphate $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$

#### II. 2. 1. 3. a- $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ élaboré par voie solide

Les différentes études cristallographiques crédibles effectuées jusqu'à présent sur des monocristaux permettaient de conclure à l'existence d'une seule variété polymorphique de symétrie monoclinique ( $\text{P2}_1/\text{c}$ ) de l'ultraphosphate  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ . Nos travaux relatifs à cet ultraphosphate ont permis de mettre en évidence une deuxième variété polymorphique de symétrie monoclinique ( $\text{C2}/\text{c}$ ) analogue à celle signalée puis confirmée pour l'élément contigu qu'est le terbium et trouvée également pour l'euprimum. Selon toute vraisemblance cette seconde forme polymorphique a été stabilisée par un effet catalytique de la nacelle d'alumine utilisée pour réaliser la synthèse de ce composé. En effet, la présence de la phase  $\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$  a pu être décelée en tant qu'impureté dans le diffractogramme X de cette variété monoclinique  $\text{C2}/\text{c}$  de  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  (Figure II-9).



**Figure II-9:** Evolution thermique du diffractogramme X de la forme monoclinique  $\text{C2}/\text{c}$  de  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  élaborée par voie solide.

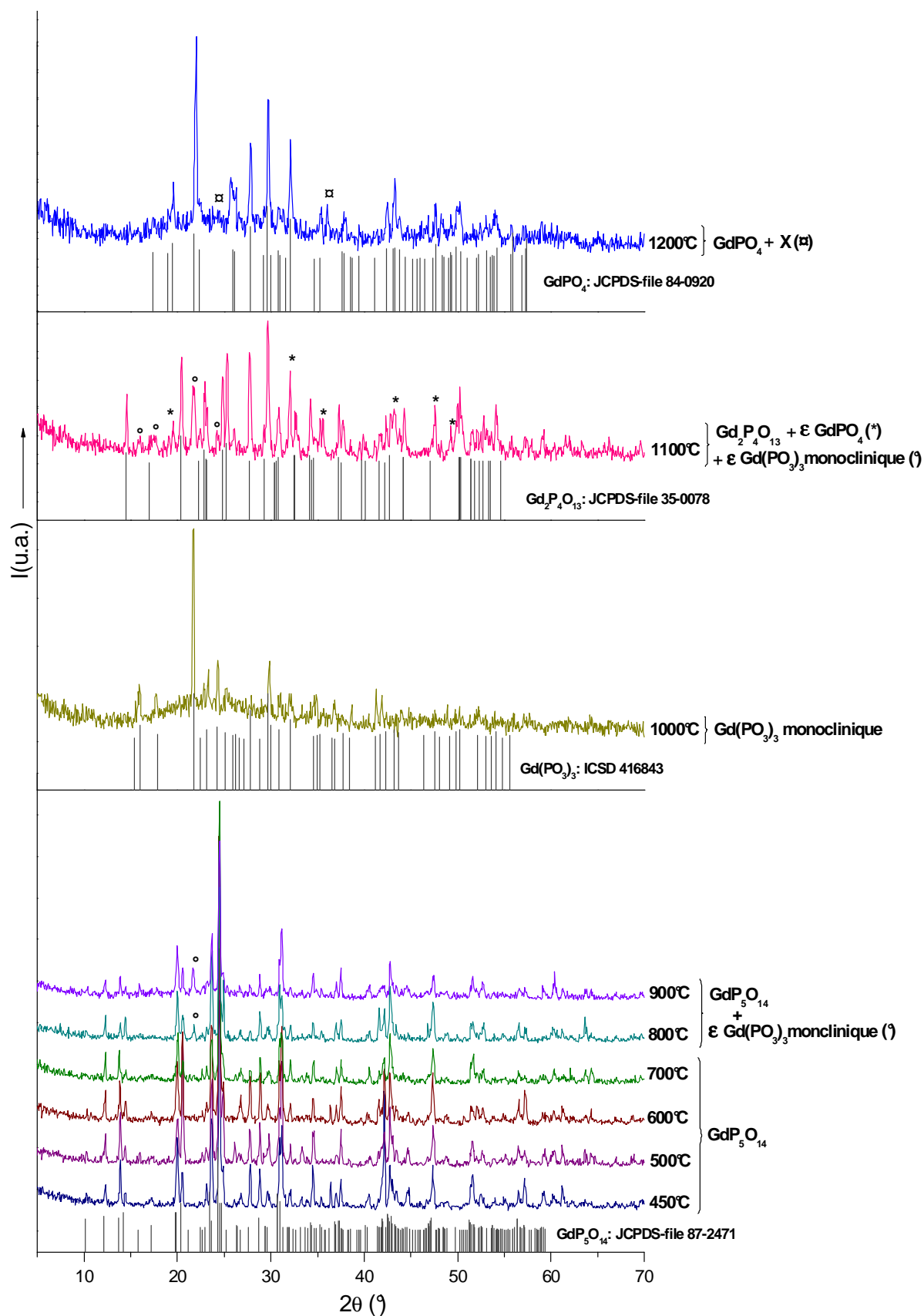
Cette figure II-9 montre également l'évolution thermique du diffractogramme X de cette forme monoclinique  $\text{C2/c}$  entre la température ambiante et  $600^\circ\text{C}$ . Aucune transition structurale n'est décelable dans cet intervalle de température et le diffractogramme X enregistré à la température ambiante après le cycle de chauffe est absolument identique à celui de départ. Une étude antérieure des ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ <sup>38</sup> tendait à suggérer qu'une transition de phase de la forme monoclinique  $\text{P2}_1/\text{c}$  vers la forme monoclinique  $\text{C2/c}$  pouvait être induite par la température pour les éléments lanthanidiques les plus légers. Dans cette hypothèse, il s'avérerait que cette transition serait irréversible dans la mesure où la synthèse de cette variété monoclinique  $\text{C2/c}$  a été réalisée à la température  $450^\circ\text{C}$ . Cependant la figure II-10 représente l'évolution thermique du diffractogramme X d'une autre composition  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  synthétisée de manière totalement indépendante de la précédente, par voie solide, mais avec une nacelle correspondant à une nuance d'alumine différente de la précédente. Dans ce cas, c'est la variété monoclinique  $\text{P2}_1/\text{c}$  qui cristallise aux environs de  $450^\circ\text{C}$  et subsiste jusqu'à  $700^\circ\text{C}$ . Au delà de cette température, elle se décompose progressivement en donnant le polyphosphate  $\text{Gd}(\text{PO}_3)_3$  monoclinique présentant une structure incommensurable modulée.

Ce résultat ne corrobore pas le passage de la forme monoclinique  $\text{P2}_1/\text{c}$  à la forme monoclinique  $\text{C2/c}$  par élévation de température et ne permet pas non plus de confirmer l'existence d'une variété orthorhombique de  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  à haute température ( $900^\circ\text{C}$  selon A. Sungur *et al*<sup>39</sup>) puisque le polyphosphate  $\text{Gd}(\text{PO}_3)_3$  apparaît dès  $800^\circ\text{C}$ . Ce polyphosphate est obtenu pur à la température de  $1000^\circ\text{C}$ . La suite du traitement thermique est assez analogue au cas du lanthane puisque l'on obtient successivement les composés  $\text{Gd}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$  et  $\text{GdPO}_4$  comme résultats de la décomposition de  $\text{Gd}(\text{PO}_3)_3$  par deux pertes successives d'une molécule de  $\text{P}_2\text{O}_5$  entre  $1000$  et  $1200^\circ\text{C}$ .

---

<sup>38</sup> T. Chen, J.F. Scott, J. Raman Spectrosc., **22** (1991) 43-44.

<sup>39</sup> A. Sungur, J. Less-Common Met., **93** (1983) 441-445.



**Figure II-10:** Evolution thermique des diffractogrammes X de la composition  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  élaborée par voie solide.



### II. 2. 1. 3. b- $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ élaboré par voie sol-gel

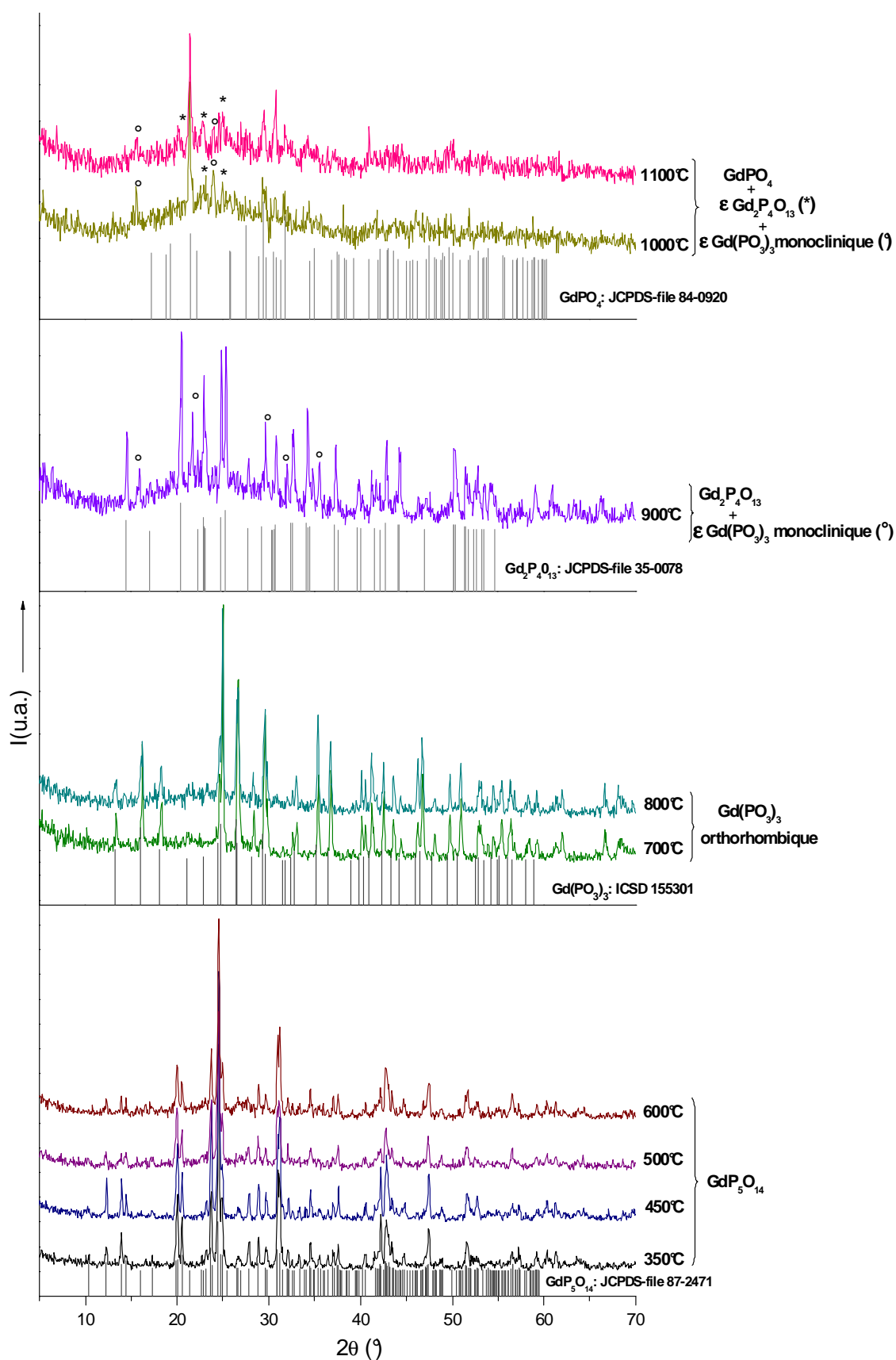
La figure II-11 présente l'évolution en fonction de la température du diffractogramme X d'une composition  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  synthétisée par voie sol-gel.

Cette étude montre que la variété  $\text{P2}_1/\text{c}$  de l'ultraphosphate  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  cristallise dès la température de  $350^\circ\text{C}$  et qu'elle est stable jusqu'à  $600^\circ\text{C}$ . Elle se décompose par chauffage et dès  $700^\circ\text{C}$  le polyphosphate  $\text{Gd}(\text{PO}_3)_3$  est obtenu pur dans sa forme orthorhombique. Celle-ci évolue entre  $800$  et  $900^\circ\text{C}$  vers la variété monoclinique de structure incommensurable modulée. La suite du processus thermique est analogue au cas de la phase  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  synthétisée par voie solide.

Le tableau II-7 résume les comportements thermiques des matrices  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  synthétisées par voie solide et voie sol-gel. Outre un décalage d'une centaine de degrés observé pour la température de cristallisation de la forme monoclinique  $\text{P2}_1/\text{c}$  de l'ultraphosphate  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ , la différence essentielle réside dans le fait que la forme orthorhombique de  $\text{Gd}(\text{PO}_3)_3$  apparaît dès  $700^\circ\text{C}$  dans le cas de l'ultraphosphate synthétisé par voie sol-gel alors qu'elle est absente dans le cas d'une synthèse par voie solide. Au-delà de  $1000^\circ\text{C}$  les processus thermiques mis en jeu sont sensiblement identiques.

**Tableau II-7:** Réactions de décomposition observées dans les matrices  
à base de gadolinium.

Voie de synthèse retenue	Traitement Thermique	Réactions de décomposition à haute température
Voie sol-gel	$T > 600^\circ\text{C}$	$\text{GdP}_5\text{O}_{14} \rightarrow \text{Gd}(\text{PO}_3)_3 + \text{P}_2\text{O}_5$
		$2 \text{Gd}(\text{PO}_3)_3 \rightarrow \text{Gd}_2\text{P}_4\text{O}_{13} + \text{P}_2\text{O}_5$
		$\text{Gd}_2\text{P}_4\text{O}_{13} \rightarrow 2 \text{GdPO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$
Voie solide	$T > 700^\circ\text{C}$	$\text{GdP}_5\text{O}_{14} \rightarrow \text{Gd}(\text{PO}_3)_3 + \text{P}_2\text{O}_5$
		$2 \text{Gd}(\text{PO}_3)_3 \rightarrow \text{Gd}_2\text{P}_4\text{O}_{13} + \text{P}_2\text{O}_5$
		$\text{Gd}(\text{PO}_3)_3 \rightarrow \text{GdPO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$



**Figure II-11:** Evolution thermique des diffractogrammes X de la composition  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  élaborée par voie sol-gel.

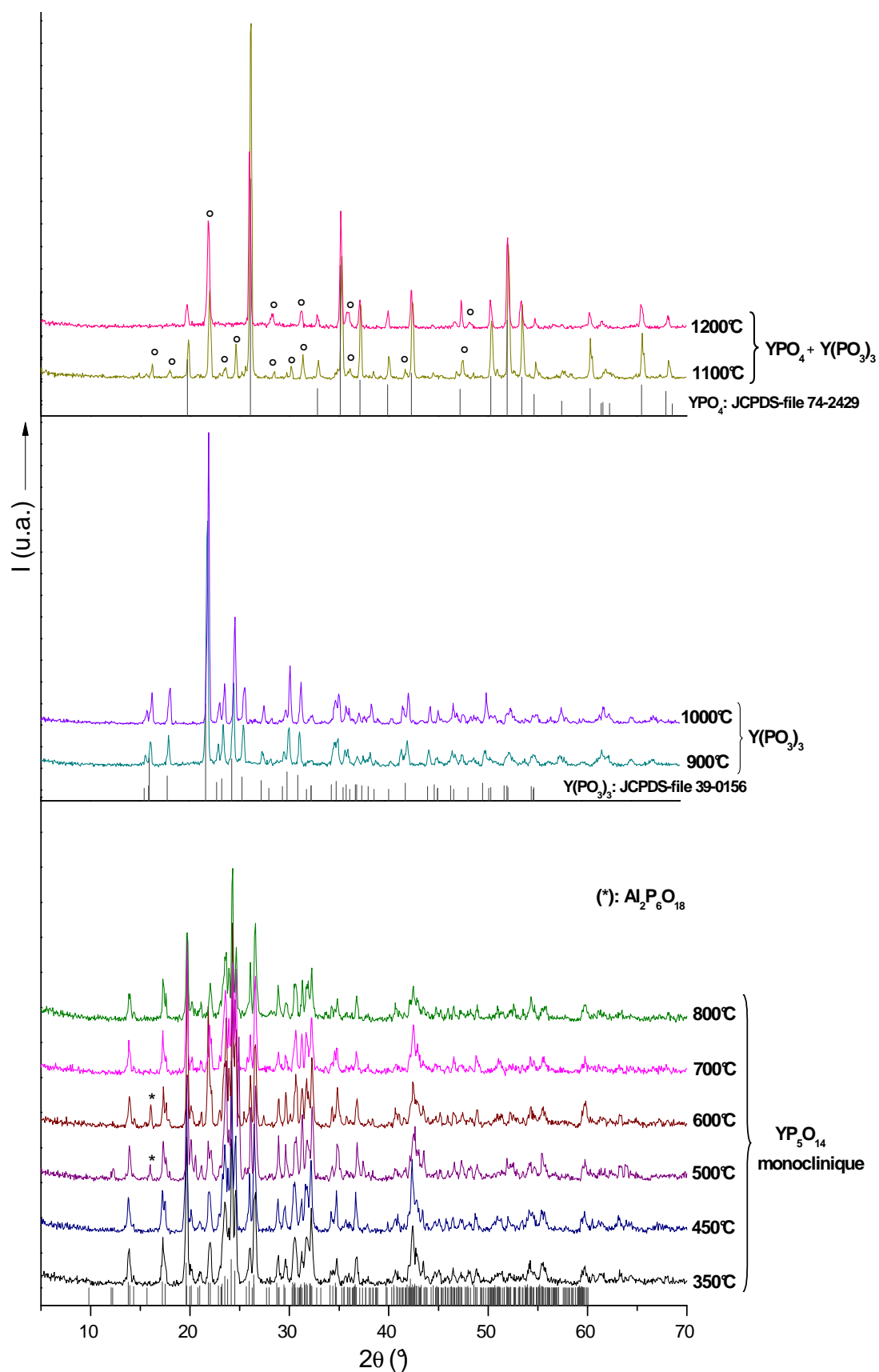
#### II. 2. 1. 4- Etude de l'ultraphosphate $\text{YP}_5\text{O}_{14}$

L'étude structurale présentée au chapitre I a confirmé l'existence des deux variétés polymorphiques signalées par A. Durif et ses collaborateurs. Grâce à cette étude nous disposons des diffractogrammes X simulés correspondant à chacune de ces deux variétés cristallographiques. Ceci nous a permis d'interpréter l'évolution thermique des diffractogrammes X de la composition  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  élaborée par voie solide (Figure II-12) et par voie sol-gel (Figure II-13). Nous voyons à partir de ces figures que la cristallisation de la matrice  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  se produit dès la température de  $350^\circ\text{C}$  et qu'elle apparaît sous sa forme monoclinique  $\text{C2/c}$ . Cette phase est obtenue pure à  $450^\circ\text{C}$  et son domaine de stabilité s'étend jusqu'à  $800^\circ\text{C}$  pour le composé élaboré par voie solide alors qu'il ne dépasse pas  $600^\circ\text{C}$  lorsqu'il est synthétisé par voie sol-gel. Dans ce cas la forme monoclinique  $\text{C2/c}$  se transforme même en variété orthorhombique ( $\text{Pnma}$ ) dès  $500^\circ\text{C}$ . Ce résultat confirme en passant que la variété orthorhombique  $\text{Pnma}$  est bien la forme haute température.

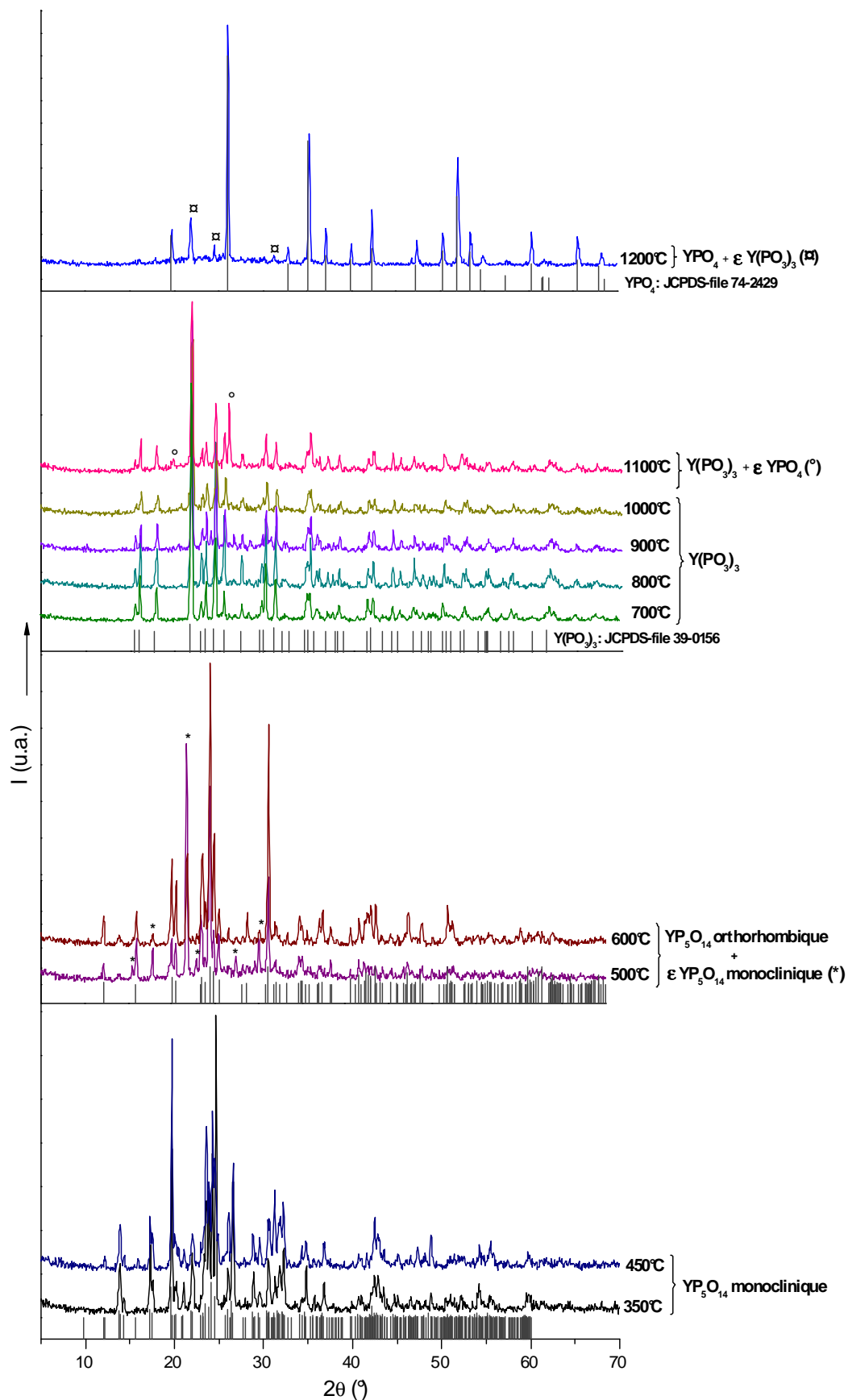
En élevant la température, ces deux variétés de l'ultraphosphate  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  se décomposent en donnant la forme monoclinique  $\text{P21/c}$  du polyphosphate  $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$  obtenue par S. Briche<sup>40</sup> par le procédé sol-gel. Cette variété cristallographique présente une structure incommensurable. Apparu dès  $700^\circ\text{C}$  dans le cas du procédé sol-gel et à  $900^\circ\text{C}$  pour la voie solide ce polyphosphate se décompose à son tour à partir de  $1100^\circ\text{C}$  en donnant l'orthophosphate d'yttrium de structure zircon ( $\text{I4}_1/\text{amd}$ ). A  $1200^\circ\text{C}$  la décomposition du polyphosphate  $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$  n'est cependant pas totalement achevée.

---

<sup>40</sup> S. Briche, Thèse de Doctorat, Université Clermont II (2006).



**Figure II-12:** Evolution thermique des diffractogrammes X de la composition  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  élaborée par voie solide.



**Figure II-13:** Evolution thermique des diffractogrammes X de la composition  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  élaborée par voie sol-gel.

### II. 2. 1. 5- *Elaboration des matrices dopées*

Les matrices destinées à l'étude optique qui sera présentée dans le dernier chapitre de ce manuscrit, ont été dopées avec différents taux d'euprium ou de terbium trivalent. Compte tenu de la difficulté et de la longueur des synthèses par voie sol-gel seules deux compositions (5 et 10% molaires en ions  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$ ) ont été synthétisées pour les trois ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$ ) étudiés.

Les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}(\text{Tb})_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}(\text{Tb})_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  ont été préparées pour des rapports  $\text{P}/\text{La}(\text{Gd}) = 30$ . Elles ont été traitées à  $450^\circ\text{C}$  pendant 30 heures.

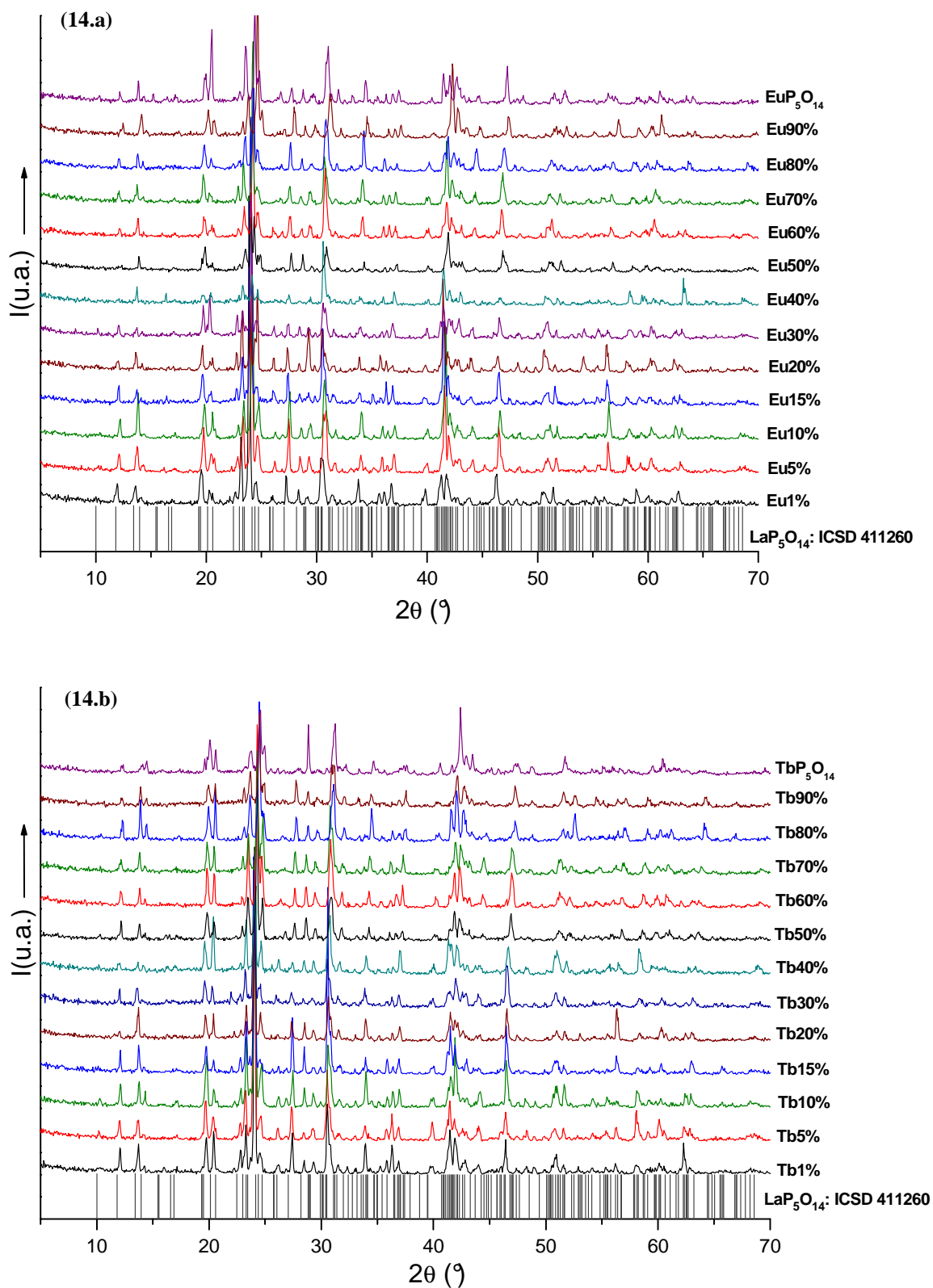
Les phases  $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}(\text{Tb})_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  ont été synthétisées avec un rapport  $\text{P}/\text{Y} = 40$ . Elles ont été soumises à un traitement thermique à  $450^\circ\text{C}$  pendant 48 heures.

Les figures II-14, II-15 et II-16 montrent l'évolution de leurs diffractogrammes X en fonction du taux de dopage.

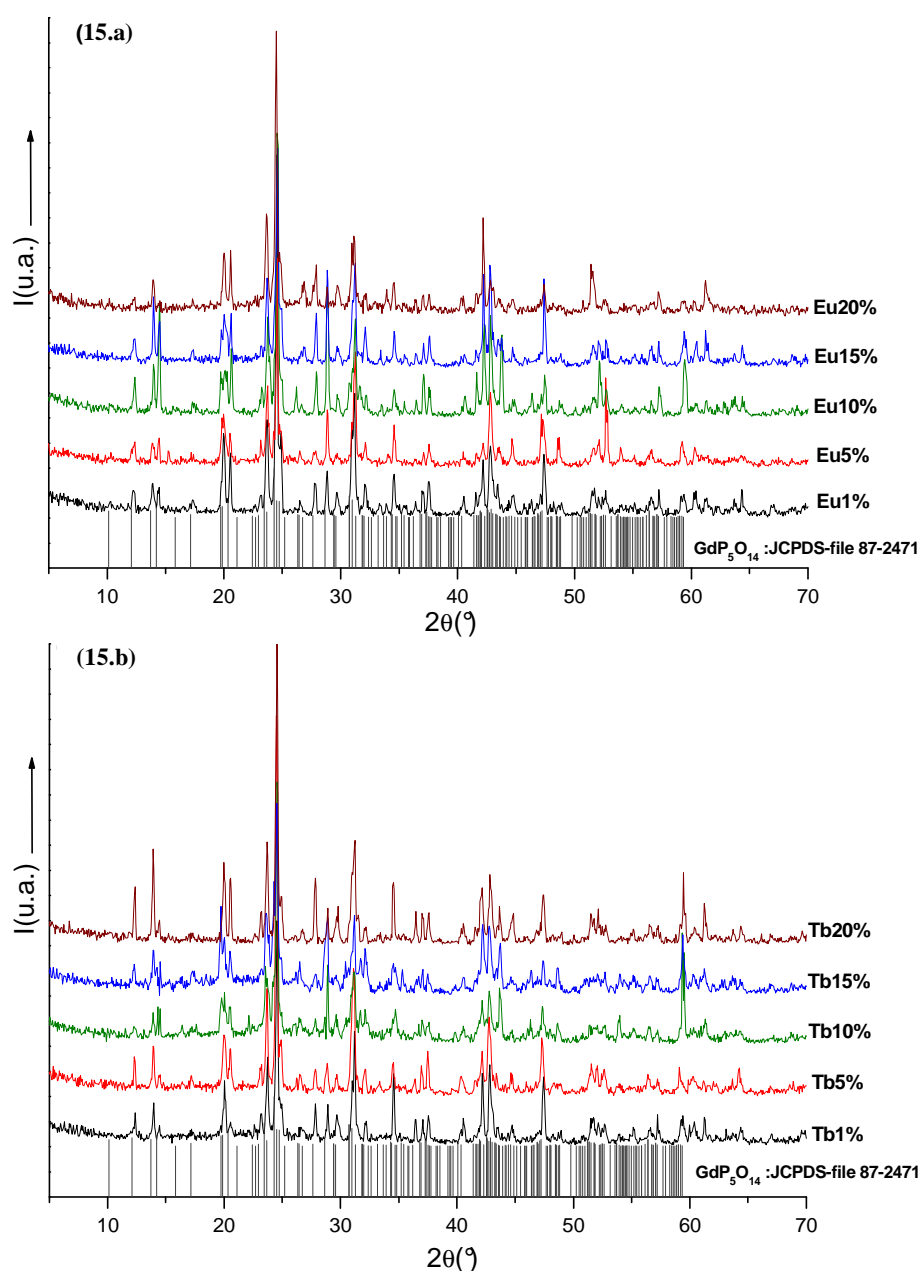
La figure II-14 permet de constater que, dans nos conditions expérimentales, il ya solution solide totale entre les composés  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$  d'une part et entre  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$  d'autre part et que ces deux domaines d'homogénéité se décrivent avec le groupe spatial  $\text{P2}_1/\text{c}$  caractéristique de la forme I des ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  de terres rares de plus grands rayons ioniques.

Bien que le domaine de composition investi à propos du gadolinium (Figure II-15) se limite à des taux de dopage maximum de 20% nous observons là aussi une solution solide totale de symétrie monoclinique  $\text{P2}_1/\text{c}$  correspondant à la structure ruban de type I.

La figure II-16 montre l'évolution du diffractogramme de l'ultraphosphate  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  en fonction des taux de dopage en ions  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$ . Deux comportements différents sont observés pour ces ions. Dans le cas du terbium, nous observons une solution solide totale de symétrie monoclinique  $\text{C2}/\text{c}$ , les deux termes extrêmes  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$  ayant la même structure. Notons toutefois que des synthèses de  $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$  réalisées avec un rapport  $\text{P}/\text{Tb} = 30$  ont conduit à l'obtention de la variété monoclinique  $\text{P2}_1/\text{c}$  de cet ultraphosphate tandis que la variété monoclinique  $\text{C2}/\text{c}$  est obtenue pour un rapport  $\text{P}/\text{Tb} = 40$ . Dès lors l'absence de la forme monoclinique de type I ( $\text{P2}_1/\text{c}$ ) pour l'ultraphosphate  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  peut expliquer que la matrice dopée cristallise sous la forme monoclinique  $\text{C2}/\text{c}$  commune aux deux termes qui entrent en miscibilité.



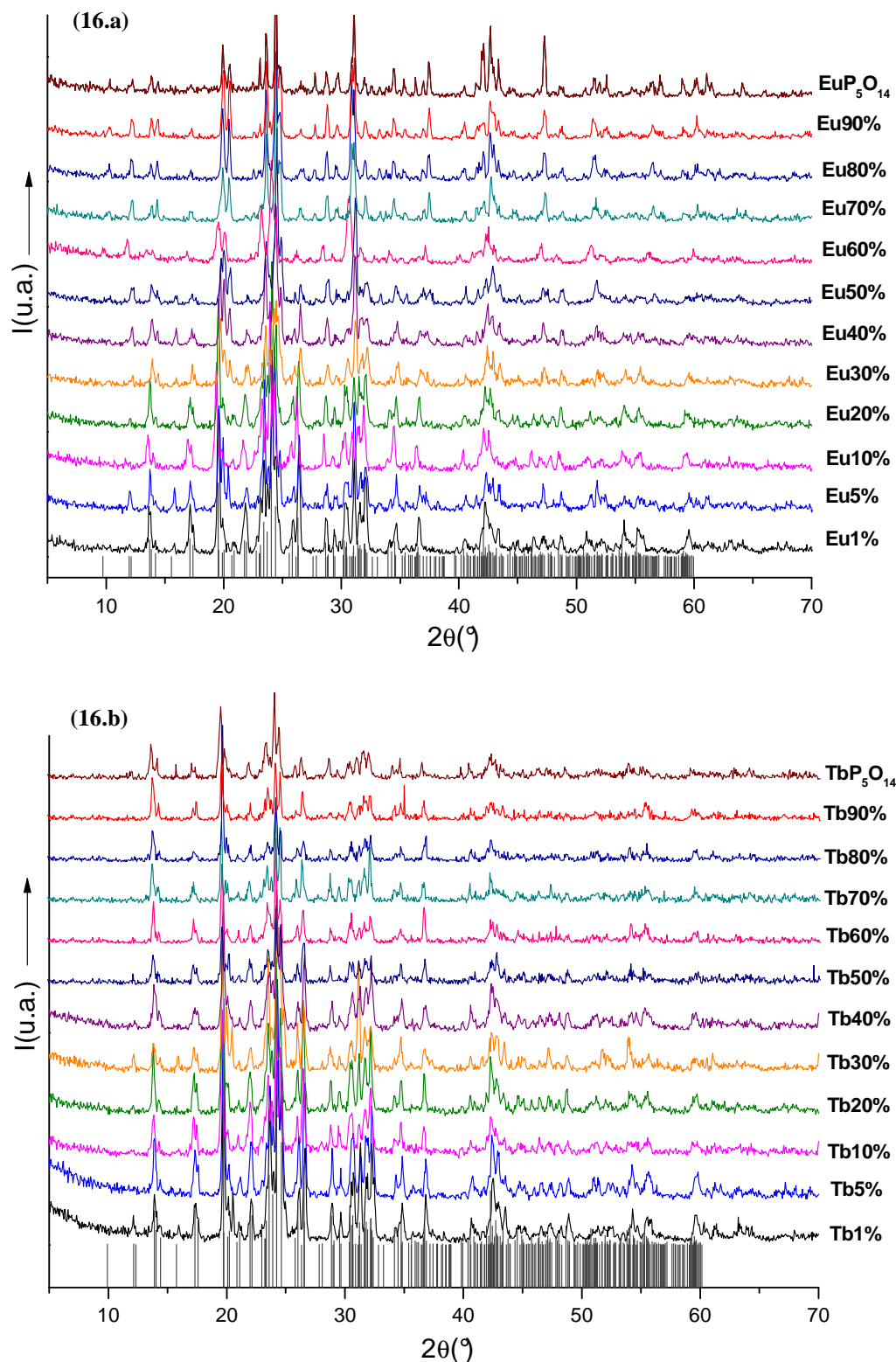
**Figure II-14:** Diffractogrammes X des phases (14.a)  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  et (14.b)  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  ( $x = 0,01-1$ ) élaborées par voie solide.



**Figure II-15:** Diffractogrammes X des phases (15.a)  $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  et (15.b)  $\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  ( $x = 0,01-0,2$ ) élaborées par voie solide.

Dans le cas de l'euprium et en dépit de la mise en évidence d'une forme monoclinique  $\text{C2/c}$  de  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ , nous constatons une transition structurale pour un taux de dopage de 40% en  $\text{Eu}^{3+}$ . Cette transition correspond au passage d'un domaine d'homogénéité de symétrie  $\text{C2/c}$ , adjacent à la composition  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ , à un domaine monophasé de symétrie  $\text{P2}_1/\text{c}$  correspondant à la forme stable de l'ultraphosphate  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$  et d'une manière plus générale à celle des ultraphosphates de plus grands rayons ioniques.





**Figure II-16:** Diffractogrammes X des phases (16.a)  $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  et (16.b)  $\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  ( $x = 0,01-1$ ) élaborées par voie solide.

En ce qui concerne les phases dopées obtenues par la voie sol-gel, les résultats sont tout à fait conformes à ceux des phases synthétisées dans l'état solide. Par ailleurs l'état de cristallisation de ces phases est tout à fait satisfaisant.

## II. 2. 2 - Résonance Magnétique Nucléaire du $^{31}\text{P}$

La RMN haute résolution dans le solide est une technique particulièrement bien adaptée à l'étude des mécanismes réactionnels et des processus de cristallisation à partir d'un milieu amorphe. C'est une technique non destructive qui, dans le cas du  $^{31}\text{P}$ , nécessite assez peu de produit puisque ce noyau a une abondance naturelle de 100%. En outre ce noyau possède un spin nucléaire  $I = 1/2$  qui n'engendre pas d'interactions quadripolaires. Il résonne à la fréquence de 17,236 MHz dans un champ de 10 Kgauss, soit à 121,494 MHz pour le champ de 7,05T du spectromètre Bruker Avance 300 utilisé pour enregistrer les spectres.

La technique de rotation à l'angle magique (MAS) est fréquemment utilisée pour résoudre les problèmes de structures locales au dénombrer les sites cristallographiques qui accommodent les atomes de phosphore.

Nous pouvons citer, à titre d'exemple, les travaux de JAKEMAN *et al.*<sup>41</sup> concernant l'étude de la solution solide  $\text{Zn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2$ . Dans certains cas cette technique a permis de discerner les différents sites cristallographiques non équivalents<sup>42</sup> ou même d'appréhender l'environnement local au niveau des premiers proches voisins<sup>43</sup>.

Nous avons donc mis en évidence cette technique pour étudier nos échantillons en utilisant des rotors en zircone de 4 mm de diamètre. Les déplacements chimiques sont donnés en prenant comme référence extérieure l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en solution à 85%.

Il est bien connu maintenant que les pics de RMN MAS du  $^{31}\text{P}$  observés expérimentalement se déplacent du côté des champs forts, lorsque le nombre d'oxygènes pontant dans les groupements  $\text{PO}_4$  augmente<sup>44</sup>. Dans ce cas les déplacements chimiques augmentent en valeur absolues et sont pris négativement dans la convention actuelle<sup>45</sup>. La connectivité de l'atome de phosphore central dans les tétraèdres de phosphore s'exprime de la

---

<sup>41</sup> R.J.B. Jakeman, A.K. Cheetham, N.J. Clayden, C.M. Dobson, J. Solid State Chem., **78** (1989) 23-34.

<sup>42</sup> C.A. Fyfe, G.C. Gobbi, J. Klinowski, J.M. Thomas, S. Ramdas, Nature **269** (1982) 530.

<sup>43</sup> E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer, J. Amer. Soc., **102** (1980) 4889.

<sup>44</sup> F. Taulelle, C. Sanchez, J. Livage, A. Lachgar, Y. Piffard, J. Phys. Chem. Solids, **49** (1988) 299.

<sup>45</sup> S. Prabakar, K.J. Rao, C.N.R. Rao, Mat. Res. Bull., **26** (1991) 285-294.

même manière que celle appliquée aux atomes d'aluminium dans les zéolithes, c'est-à-dire en utilisant la notation  $Q^n$ <sup>46,47</sup>.

### II. 2. 2. 1- Matrice $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$

La figure II-17 montre l'évolution du spectre RMN MAS du  $^{31}\text{P}$  en fonction de la température de recuit des phases  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  élaborées par voie solide. La différence des spectres obtenus pour des échantillons recuits à 350°C et à 450°C montre clairement, tout comme l'étude par diffraction X, que la cristallisation de l'ultraphosphate  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  est effective à 450°C et que l'échantillon est pur, son spectre de RMN n'évoluant plus sur toute la gamme de température 450–700°C correspondant à son domaine de stabilité.

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent l'ultraphosphate de lanthane  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  ne possède qu'une seule variété cristallographique de symétrie monoclinique cristallisant avec le groupe spatial  $P2_1/c$ . Dans cette structure les cinq atomes de P cristallographiquement indépendants se scindent en trois tétraèdres  $\text{PO}_4$  de type  $Q^2$  et deux tétraèdres de type  $Q^3$ . On pouvait donc s'attendre à trouver cinq raies dans le domaine de déplacements chimiques allant de -25 à -55 ppm correspondant aux  $Q^2$  et  $Q^3$ .

En fait la résolution obtenue à 8 KHz, condition dans laquelle le spectre a été enregistré ne permet pas de séparer clairement la contribution de chacun de ces atomes de phosphore, certains d'entre eux ayant des environnements de géométries très proches.

Le spectre obtenu à partir d'un échantillon recuit à 900°C montre que la décomposition de l'ultraphosphate n'est pas totalement achevée à cette température pour la durée du recuit.

Le polyphosphate est obtenu pur à 1000°C et les 2 pics à -34 et -42 ppm qui le caractérisent sont en bon accord avec la littérature<sup>48</sup> et correspondent à chacun des 2 atomes de P cristallographiquement indépendants de la structure.

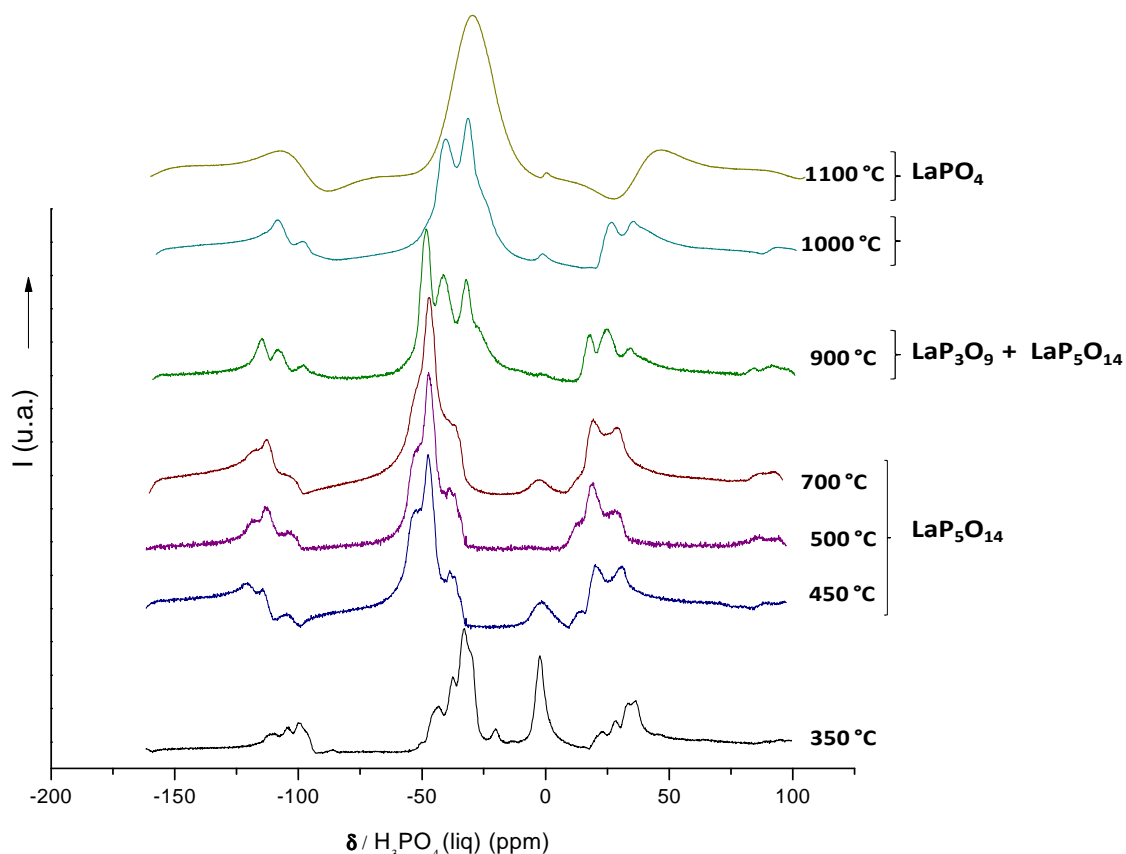
Le spectre enregistré à partir d'un échantillon calciné à 1100°C est caractéristique de l'orthophosphate de lanthane avec une seule raie large à -33,67 ppm. Cette valeur est encore en excellent accord avec la littérature précédemment citée.

---

<sup>46</sup> S. Carlino, M.J. Hudson, W.J. Locke, Solid State Ionics **106** (1998) 269-277.

<sup>47</sup> G. Engelhardt, D. Michel, High-Resolution Solid-state NMR of Silicates and Zeolites, John Wiley and Sons Ltd., Chichester (1989) 42.

<sup>48</sup> D. Brugioux, F. Audubert, T. Charpentier, D. Sakellariou, D. Bernache-Assolant, Sol. State Sci., **9** (2007) 432-439.



**Figure II-17:** Spectres RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  dans les matrices à base de lanthane élaborées par la voie solide.

#### II. 2. 2. 2- Matrice $\text{YP}_5\text{O}_{14}$

Les figures II-18 et II-19 montrent l'évolution des spectres RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  pour les matrices à l'yttrium élaborées par voie solide et par le procédé sol-gel et traitées à différentes températures.

Dans le cas d'un échantillon synthétisé dans l'état solide (Figure II-18) le spectre enregistré à partir d'un échantillon chauffé à  $350^\circ\text{C}$  confirme la cristallisation partielle de l'ultraphosphate  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  dans sa forme monoclinique  $\text{C2/c}$  observée par diffraction X. Rappelons que cette variété cristallographique est constituée de 3 tétraèdres  $\text{PO}_4$  de type  $\text{Q}^2$  et de deux tétraèdres  $\text{PO}_4$  de type  $\text{Q}^3$ . Les déplacements chimiques caractéristiques des tétraèdres  $\text{Q}^2$  se situent dans l'intervalle  $-36,20 \text{ ppm} - -40,41 \text{ ppm}$ . Au-delà de  $-45 \text{ ppm}$  apparaît un signal encore mal résolu qui englobe les raies relatives aux atomes de P situés au centre des tétraèdres  $\text{Q}^3$ . Le pic observé à  $-2,92 \text{ ppm}$  est caractéristique d'un tétraèdre  $\text{Q}^0$  et peu être attribué à un résidu d'orthophosphate utilisé dans ce type de synthèse par voie solide. L'attribution de ce pic

semble confirmée par le spectre obtenu à partir d'un échantillon chauffé à 450°C puisqu'il disparaît traduisant en cela l'achèvement de la réaction.

Notons que pour température deux spectres libellés (a) et (b) sur la figure II-18 ont été enregistrés. Le premier (a) a été enregistré sur un échantillon pulvérulent simplement broyé à l'issue du chauffage à 450°C. Le deuxième (b) a été enregistré sur le même échantillon mais broyé plus longuement de façon à ce que la poudre passe au travers d'un tamis de 80  $\mu\text{m}$ . Nous constatons alors que le signal global est mieux résolu, tant dans la partie correspondant aux déplacements chimiques des tétraèdres  $\text{Q}^2$  que dans celle attribuée aux tétraèdres  $\text{Q}^3$ . Ceci corrobore les observations que nous avons faites à propos de l'évolution des diagrammes de rayons X en fonction du broyage. Ce phénomène mériterait une étude plus approfondie dans la mesure où la RMN ne devrait pas être sensible à l'état de cristallisation.

Pour les échantillons traités à 500 et 600°C nous obtenons le même spectre caractéristique de la variété monoclinique  $\text{C2/c}$  de l'ultraphosphate  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ .

Les spectres obtenus à 900 et 1000°C sont caractéristiques du polyphosphate  $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$  dans sa variété monoclinique incommensurable<sup>49</sup>. Cette caractéristique structurale est probablement à l'origine de l'élargissement du signal observé, lequel contient normalement la contribution de deux sites de phosphore de type  $\text{Q}^2$ .

Enfin à 1200°C apparaît une raie à -11,06 ppm caractéristique d'un tétraèdre  $\text{Q}^0$ . Cette raie fine est la signature de l'orthophosphate  $\text{YPO}_4$  de structure zircon, en parfait accord avec les résultats de la littérature<sup>49</sup>. Elle est accompagnée d'une raie plus large correspondant à un déplacement chimique de -26,23 ppm qui n'a pu être identifiée. En effet, le diffractogramme X correspondant à cet échantillon fait apparaître un mélange biphasé constitué de  $\text{YPO}_4$  et de  $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$  dans sa forme monoclinique incommensurable. Or les raies caractéristiques du spectre RMN de ce polyphosphate n'apparaissent pas sur le spectre RMN de l'échantillon chauffé à 1200°C. Face à cette incohérence on peut émettre plusieurs hypothèses :

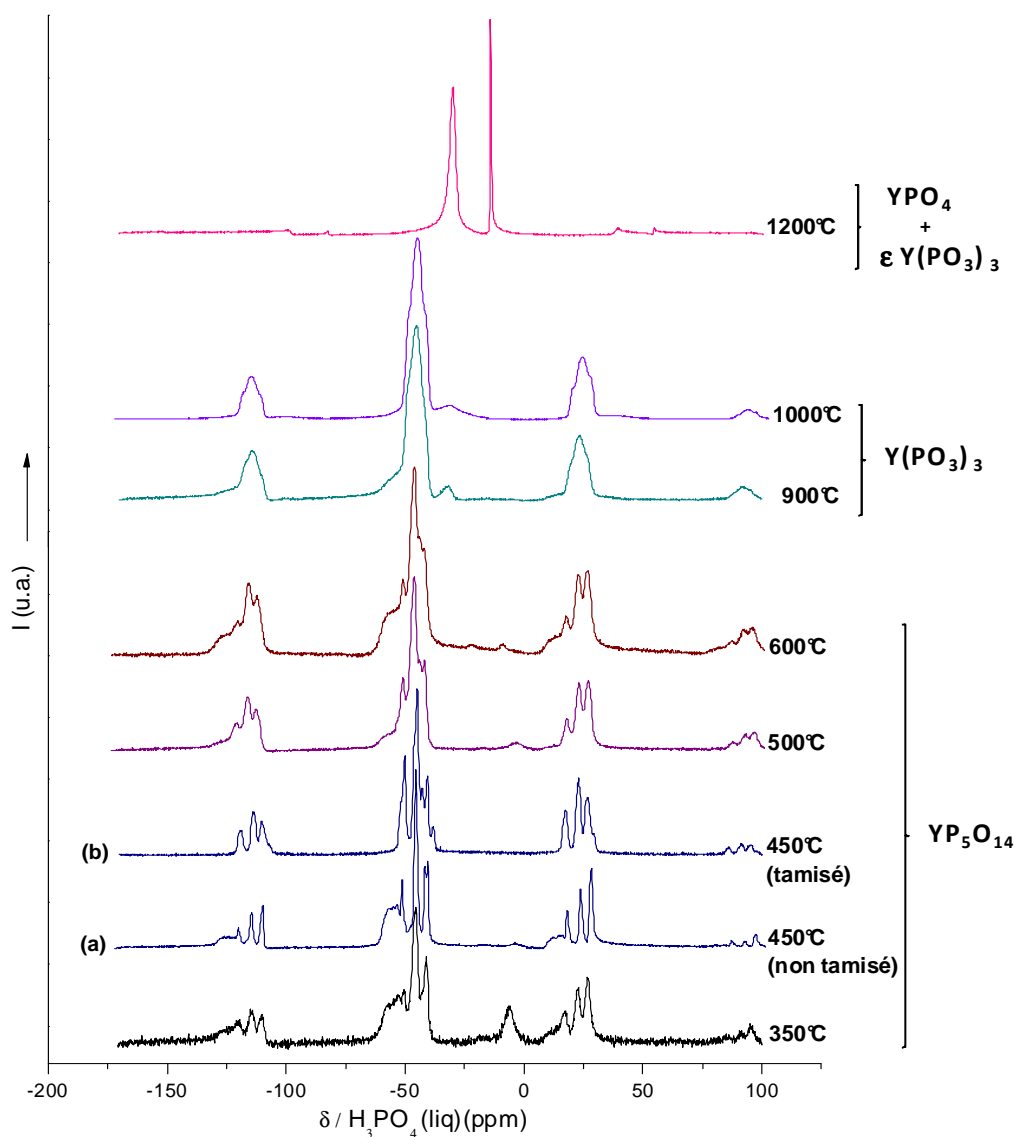
- L'étape intermédiaire entre le polyphosphate  $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$  et l'orthophosphate  $\text{YPO}_4$  est la phase  $\text{Y}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ . Il faudrait alors admettre que cette phase apparaisse sous forme amorphe puisqu'on ne la voit pas en diffraction X. Cependant le diffractogramme X montre que l'échantillon est bien cristallisé et le fond continu ne semble pas compatible avec la présence d'une forme amorphe qui serait en proportion non négligeable compte tenu du rapport d'intensité des deux raies de RMN.

---

<sup>49</sup> J.M. Nedelec, D. Avignant, R. Mahiou, Chem. Mater., **14** (2002) 651-655.

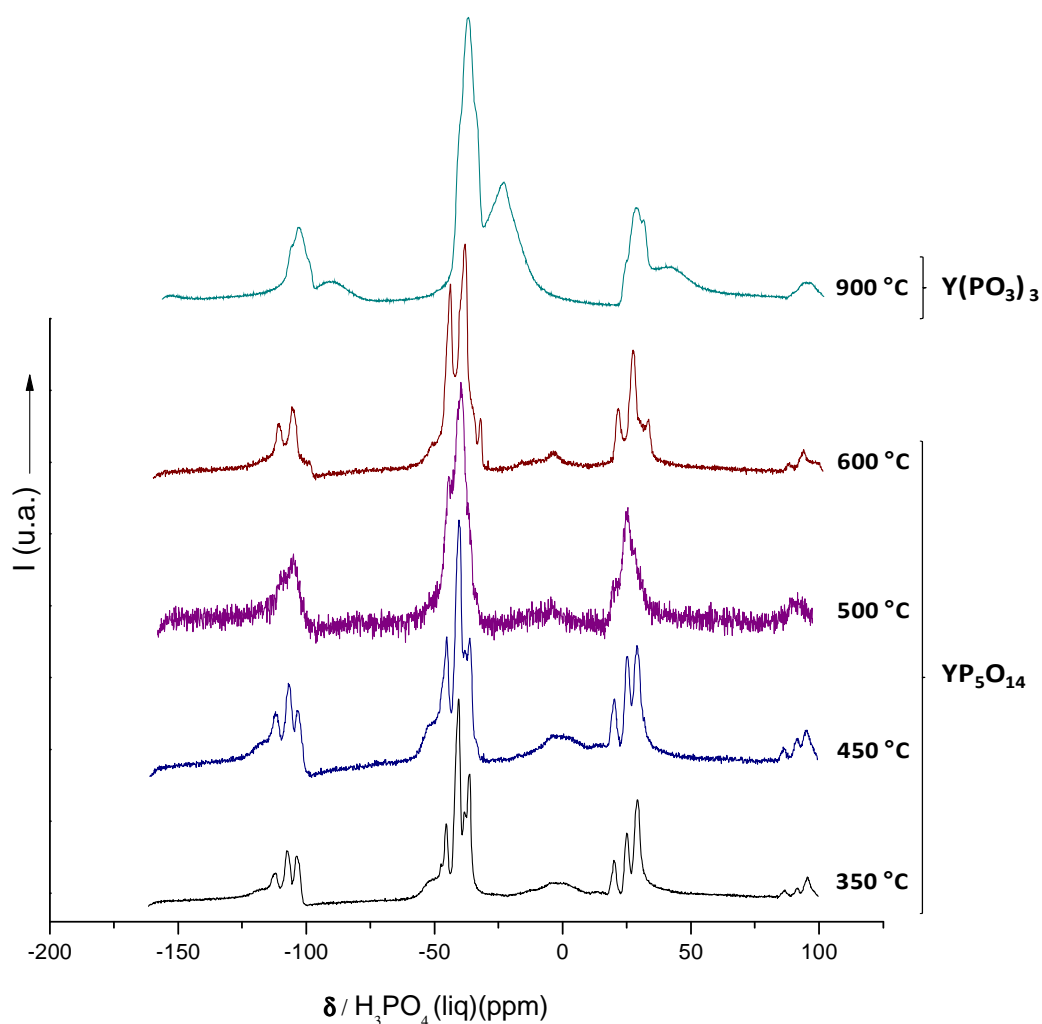
- Un domaine vitreux existerait à haute température englobant la composition étudiée, mais dans ce cas on retombe sur les observations précédentes puisqu'on ne décèle pas les prémisses d'un amorphe dans le diffractogramme X.

Une analyse approfondie de la cinétique de décomposition du polyphosphate  $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$  serait nécessaire pour tenter de résoudre ce problème mais elle sort du cadre de notre travail relatif aux ultraphosphates.



**Figure II-18:** Spectres RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  dans les matrices à base d'yttrium élaborées par la voie solide.

Les résultats obtenus à partir des échantillons élaborés par voie sol-gel sont similaires à ceux de l'étude des échantillons préparés par voie solide. On remarque toutefois sur le spectre obtenu avec un échantillon recuit à  $600^\circ\text{C}$  une raie faible supplémentaire à  $-34,2$  ppm environ (Figure II-19). Cette raie appartient probablement à la forme orthorhombique haute température  $\text{Pnma}$  de l'ultraphosphate  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ . Cette raie apparaît également dans le spectre (b) de la figure II-18 correspondant à un échantillon synthétisé par voie solide mais broyé plus longtemps à l'issue de la synthèse. Ce résultat est en accord avec le protocole de préparation des cristaux de cette variété orthorhombique  $\text{Pnma}$  décrit dans le chapitre I, puisque les cristaux utilisés pour déterminer la structure ont été extraits d'une synthèse achevée à  $450^\circ\text{C}$ . Ces résultats ont tendance à montrer que la forme orthorhombique peut se former à partir de  $450^\circ\text{C}$  mais que son apparition est favorisée par un rapport  $\text{P}/\text{Y}$  plus faible que celui utilisé pour préparer les phases  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  monocliniques  $\text{C2}/c$  dopées ou non dopées.



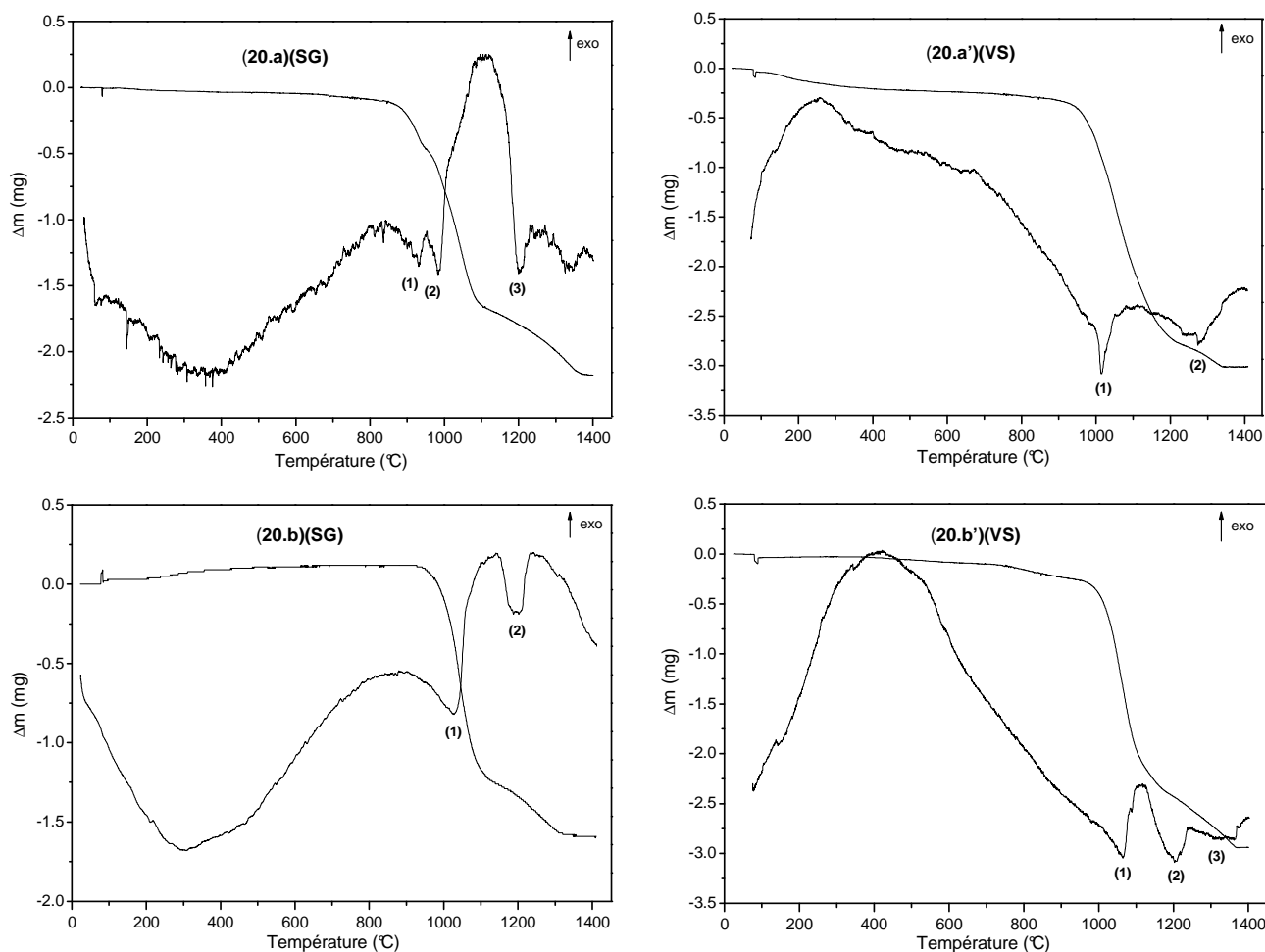
**Figure II-19:** Spectres RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  dans les matrices à base d'yttrium élaborées par le procédé voie sol-gel.

## II. 2. 3 - Analyse thermique

### II. 2. 3. 1- Matrices $(\text{Gd ou La})\text{P}_5\text{O}_{14}$

Afin d'étudier plus en détail les domaines de stabilité ainsi que la décomposition des matrices  $(\text{Gd ou La})\text{P}_5\text{O}_{14}$ , nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques des ultraphosphates élaborés par voie solide (VS) et par voie sol-gel (SG). La décomposition de ces ultraphosphates est reportée sur la figure II-20. Nous nous intéressons ici aux matrices de formulation  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  traitées 30 heures à  $450^\circ\text{C}$ .

Depuis la température ambiante et jusqu'à  $1400^\circ\text{C}$ , plusieurs effets thermiques accompagnés par des pertes de masse sont observés sur les thermogrammes (Figures II-20.a, a' et II.20.b, b').



**Figure II-20:** Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles enregistrées sur les poudres (20.a, a')  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  (20.b, b') élaborées par SG et par VS.



Etudions dans un premier temps la décomposition de la matrice  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  :

Une première analyse des thermogrammes met clairement en évidence un comportement différent en fonction du protocole de synthèse choisi (Figures II-20.a et 20.a'). En effet, pour les matrices élaborées par SG trois pertes de masse sont observées entre 900 et 1400°C. Sur ce même domaine de température, la décomposition s'opère en deux étapes pour les matrices élaborées par voie solide.

Ces pertes de masse, et cela quel que soit le mode de synthèse choisi, sont associées à des phénomènes endothermiques comme l'illustrent les courbes ATD reportées sur les figures II-20.a et a'.

Les températures correspondant à ces accidents endothermiques sont précisées dans le tableau II-8.

**Tableau II-8:** Résultats des analyses thermiques.

Composés	ATG (Réactions de décomposition)	ATD (Position des pics endothermiques)
<b>GdP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>: SG</b>	$\text{GdP}_5\text{O}_{14} \rightarrow \text{Gd}(\text{PO}_3)_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ (1)	930°C
	$2 \text{Gd}(\text{PO}_3)_3 \rightarrow \text{Gd}_2\text{P}_4\text{O}_{13} + \text{P}_2\text{O}_5$ (2)	980°C
	$\text{Gd}_2\text{P}_4\text{O}_{13} \rightarrow 2 \text{GdPO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$ (3)	1200°C
<b>GdP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>: VS</b>	$\text{GdP}_5\text{O}_{14} \rightarrow \text{Gd}(\text{PO}_3)_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ (1)	1010°C
	$\text{Gd}(\text{PO}_3)_3 \rightarrow \text{GdPO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$ (2)	1280°C
<b>LaP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>: SG</b>	$\text{LaP}_5\text{O}_{14} \rightarrow \text{LaP}_3\text{O}_9 + \text{P}_2\text{O}_5$ (1)	1025°C
	$\text{LaP}_3\text{O}_9 \rightarrow \text{LaPO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$ (2)	1195°C
<b>LaP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>: VS</b>	$\text{LaP}_5\text{O}_{14} \rightarrow \text{LaP}_3\text{O}_9 + \text{P}_2\text{O}_5$ (1)	1060°C
	$2 \text{LaP}_3\text{O}_9 \rightarrow \text{La}_2\text{P}_4\text{O}_{13} + \text{P}_2\text{O}_5$ (2)	1205°C
	$\text{La}_2\text{P}_4\text{O}_{13} \rightarrow 2 \text{LaPO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$ (3)	1325°C

Une perte de masse totale légèrement plus importante est observée pour la matrice élaborée par voie solide comparativement à la matrice synthétisée par SG. Dans les deux cas, les diffractogrammes X enregistrés sur les composés obtenus à l'issue de cette analyse thermique ont conduit à l'obtention de l'orthophosphate  $\text{GdPO}_4$ .

A partir de ces données et des diffractogrammes de rayons X précédemment présentés (paragraphe II.2.1) il est possible d'interpréter la décomposition thermique comme suit: les

pertes de masse observées successivement correspondent à la volatilisation de l'anhydride phosphorique  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Cette perte de masse s'effectue en trois étapes ou en deux étapes suivant le mode de synthèse choisi et correspond à la formation d'intermédiaires de réaction présentant des domaines de stabilité relativement restreints (Tableau II-8).

En effet le premier pic endothermique observé pour les deux protocoles de synthèse ( $\sim 930^\circ\text{C}/\text{SG}$  et  $\sim 1000^\circ\text{C}/\text{VS}$  pour  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ ) correspond la décomposition de  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  en polyphosphate  $\text{Gd}(\text{PO}_3)_3$ , alors que le deuxième pic endothermique détecté près de  $1000^\circ\text{C}$  pour la voie sol-gel, est attribué à la formation du composé intermédiaire  $\text{Gd}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ <sup>50</sup> résultant de la décomposition thermique de la phase  $\text{Gd}(\text{PO}_3)_3$ . Les effets thermiques liés à cette décomposition sont selon toute vraisemblance faible, ce qui explique que nous n'observons pas de phénomène thermique sur la courbe ATD dans ce cas précis.

Une seconde perte de masse associée également à un effet endothermique est observée à plus haute température,  $\sim 1200^\circ\text{C}$  pour le procédé sol-gel (Figure II-20.a) et  $\sim 1250^\circ\text{C}$  pour la voie solide (Figure II-20.a'). A ces températures s'opère la décomposition de  $\text{Gd}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$  pour le procédé sol-gel et de  $\text{Gd}(\text{PO}_3)_3$  pour la voie solide en  $\text{GdPO}_4$ . Ces résultats sont en accord avec l'évolution structurale des poudres élaborées par VS et SG et présentées respectivement sur les figures II-10 et II-11 pages 104 et 106.

Une étude similaire à celle qui vient d'être présentée pour les phases  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  a été réalisée sur les phases  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  élaborées par VS et par SG.

Pour cette matrice comme pour la matrice au gadolinium des comportements différents sont observés pour les échantillons synthétisés par voie solide ou par sol-gel confirmant des processus de cristallisation caractéristiques du protocole de synthèse adopté.

Comme pour la matrice au Gd, la perte de masse totale enregistrée est moins importante pour les matrices élaborées par SG. Ce résultat tend à montrer que  $\text{P}_2\text{O}_5$  s'est volatilisé plus rapidement lors du premier traitement thermique subi par les matrices (qui rappelons le était de 30h à  $450^\circ\text{C}$ ) élaborées par SG. La morphologie du matériau est probablement à l'origine de ce phénomène (ce résultat sera confirmé et illustré lorsque nous présenterons les clichés de Microscopie Electronique à Balayage).

Les différents effets thermiques observés sur les courbes ATG et ATD sont regroupés dans le tableau II-8. Contrairement à la matrice  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ , la décomposition de la matrice

---

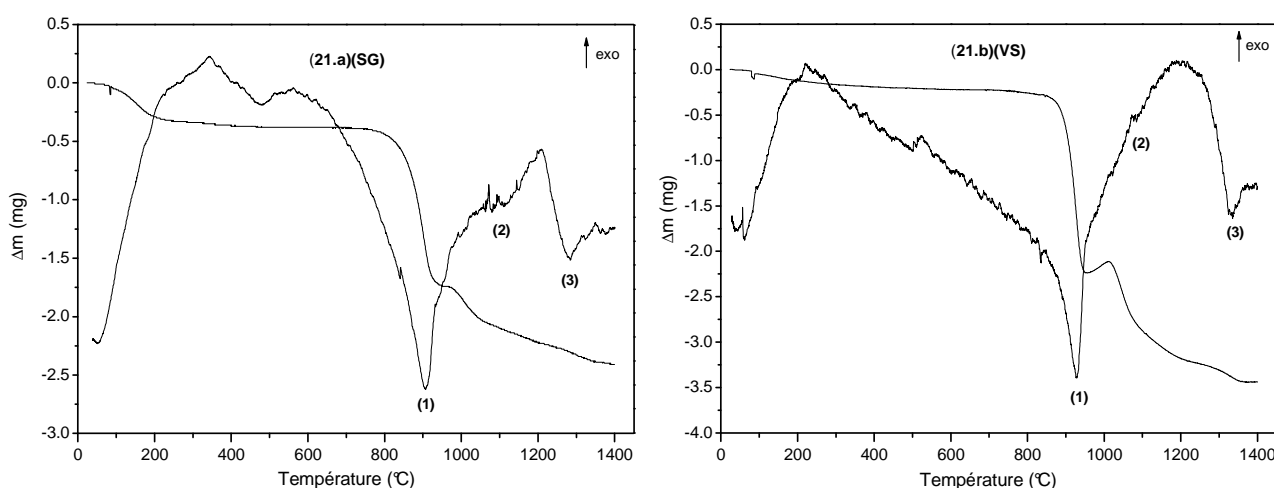
<sup>50</sup> D.K. Agrawal, W.B. White, Mat. Res. Bull., **20** (1985) 697-703.

$\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  s'opère en trois étapes lorsqu'elle est préparée par VS et seulement en deux lorsque le procédé SG est choisi pour la synthèse.

Ce résultat corrobore parfaitement les données obtenues à partir de l'analyse des diffractogrammes X associés à la décomposition thermique de cette matrice en fonction du mode de synthèse (Tableau II-6 page 100).

### II. 2. 3. 2- Matrice $\text{YP}_5\text{O}_{14}$

Avec pour objectif de vérifier les remarques du paragraphe précédent et d'identifier clairement les températures liées aux changements structuraux, nous avons enregistré les thermogrammes ATD et ATG des poudres synthétisées par le procédé sol-gel et par voie solide, traitées à la température de  $450^\circ\text{C}$  (Figure II-21).



**Figure II-21:** Analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle enregistrées sur les poudres  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  élaborées par le procédé sol-gel (21.a) et par la voie solide (21.b).

Les analyses thermiques présentent globalement des profils similaires pour les échantillons élaborés par le procédé sol-gel (Figure II-21.a) et la voie solide (Figure II-21.b). En effet, deux signaux endothermiques relativement intenses sont observés autour de  $900^\circ\text{C}$  et  $1300^\circ\text{C}$  et peuvent être attribués respectivement à la formation des phases  $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$  et  $\text{YPO}_4$ . Un petit signal est détecté autour de  $1100^\circ\text{C}$ . Il correspond probablement à la décomposition du polyphosphate  $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$  en  $\text{Y}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$  dont le domaine de stabilité est réduit.

Les températures correspondant à ces signaux endothermiques sont précisées dans le tableau II-9.

**Tableau II-9:** Résultats des analyses thermiques.

Composés	ATG (Réactions de décomposition)	ATD (Position des pics endothermiques)
<b><i>YP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>: SG</i></b>	$\text{YP}_5\text{O}_{14} \rightarrow \text{Y}(\text{PO}_3)_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ (1)	900°C
	$2 \text{Y}(\text{PO}_3)_3 \rightarrow \text{Y}_2\text{P}_4\text{O}_{13} + \text{P}_2\text{O}_5$ (2)	1070°C
	$\text{Y}(\text{PO}_3)_3 \rightarrow \text{YPO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$ (3)	1280°C
<b><i>YP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>: VS</i></b>	$\text{YP}_5\text{O}_{14} \rightarrow \text{LaP}_3\text{O}_9 + \text{P}_2\text{O}_5$ (1)	930°C
	$2 \text{Y}(\text{PO}_3)_3 \rightarrow \text{Y}_2\text{P}_4\text{O}_{13} + \text{P}_2\text{O}_5$ (2)	1080°C
	$\text{Y}(\text{PO}_3)_3 \rightarrow \text{YPO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$ (3)	1330°C

#### II. 2. 4 - Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR)

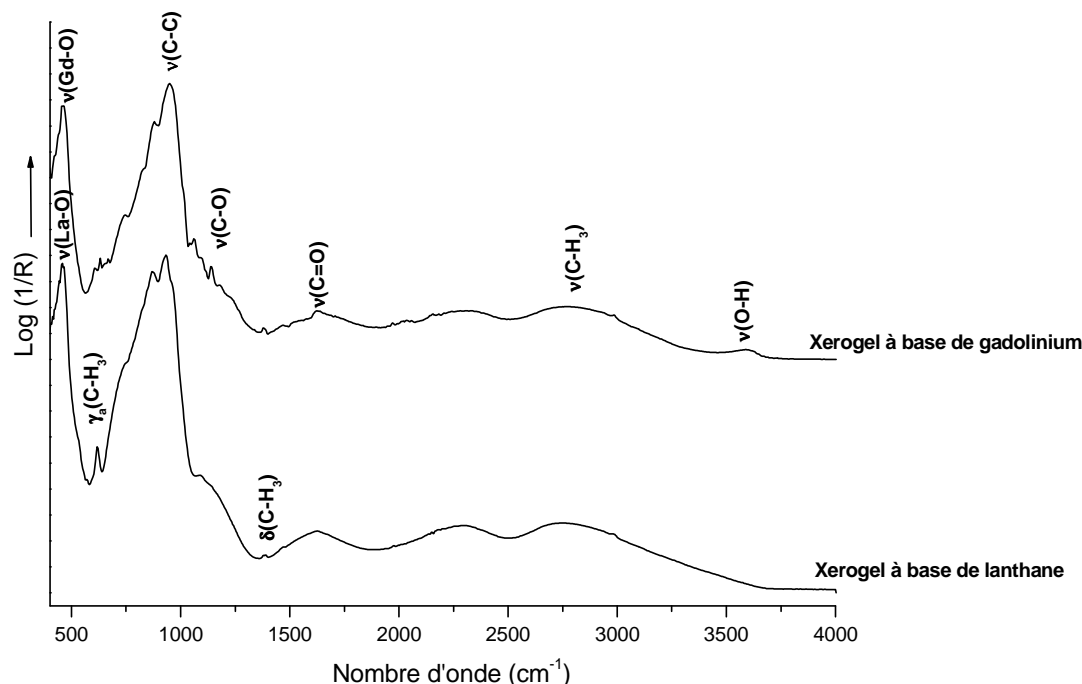
La spectroscopie infrarouge est une technique expérimentale très largement utilisée pour caractériser les phosphates. Elle constitue en quelque sorte l’empreinte digitale du composé que l’on souhaite étudier. La position des bandes d’absorption permet d’identifier des groupements caractéristiques et peut donner des indications précieuses sur la présence de groupements hydroxyles ou de molécules d’eau. En effet chaque type de liaisons absorbe dans une région bien définie et caractéristique du spectre. Cette technique peut s’avérer très intéressante car elle permet de détecter des impuretés qui sont parfois indétectables par diffraction des rayons X, ou des composés amorphes. Ceci est très important pour l’étude des propriétés optiques.

Les deux principaux types de vibration que l’on trouve, dans une molécule ou un motif, et qui peuvent donner lieu à l’absorption sont les vibrations de valence (stretching) et les vibrations de déformation (bending); leur domaine de fréquence est en corrélation directe avec les caractéristiques cristallographiques des composés. En effet, le nombre de bandes liées à un mode donné dépend étroitement de la symétrie ponctuelle de la molécule, du motif ou de l’ion étudié. Seules les vibrations créant une modification du moment dipolaire seront actives en infrarouge.

##### II. 2. 4. 1- Matrices (Gd ou La)P<sub>5</sub>O<sub>14</sub>

Les spectres infrarouge des xérogels et des composés au gadolinium et au lanthane élaborés par les deux protocoles de synthèse et ayant subi un traitement thermique de 30 heures

à différentes températures sont présentés respectivement sur les figures II-22, II-23 et II-24. La plupart des bandes caractéristiques des ultraphosphates<sup>51,52</sup> étant situées dans le domaine  $1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , les spectres infrarouge reportés sur les figures II-23 et II-24 ont été enregistrés dans un domaine de fréquences compris entre  $1800$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure II-22:** Spectres infrarouge des xérorgels obtenus par le procédé sol-gel.

Les signaux enregistrés pour les spectres des xérorgels sont caractéristiques des composés organiques<sup>53,54</sup> utilisés ou formés au cours de la synthèse. En effet, les bandes de vibration localisées entre  $3600$  et  $2500\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux vibrations O-H et C-H de résidus d'alcool utilisé comme solvant ainsi qu'aux liaisons -OH de l'eau ajoutée au cours de l'hydrolyse ou formée lors du processus de condensation. La bande située vers  $1632\text{ cm}^{-1}$  résulte de la vibration de déformation  $\delta(\text{H-O-H})$  des molécules d'eau présentes. On retrouve également des bandes larges localisées entre  $1500$  et  $500\text{ cm}^{-1}$  relatives aux liaisons C-O, C-C, C-H et M-O ( $\text{M} = \text{Gd}$  ou  $\text{La}$ ). Il est possible que le matériau phosphaté soit déjà présent dans le xérorgel, notamment par le biais des bandes caractéristiques des phosphates observées vers  $500\text{ cm}^{-1}$  (déformation) et  $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  (valence). Cependant, dans le xérorgel, ces bandes

<sup>51</sup> D.E.C. Corbridge, E.J. Lowe, J. Chem. Soc., (1974) 493.

<sup>52</sup> R.K. Brow, D.R. Tallant, J.J. Hudgens, S.W. Martin, A.D. Irwin, J. Non-Cryst. Solids., **177** (1994) 221.

<sup>53</sup> M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer, V. Huch, J. Mater. Chem., **9** (1999) 3069-3079.

<sup>54</sup> K. Nakamoto, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds 4<sup>th</sup> edition, John Wiley, Sons, New York, 1986.

sont masquées par celles des composantes organiques et nous n'avons pas de preuves nous permettant de statuer sur cette hypothèse.

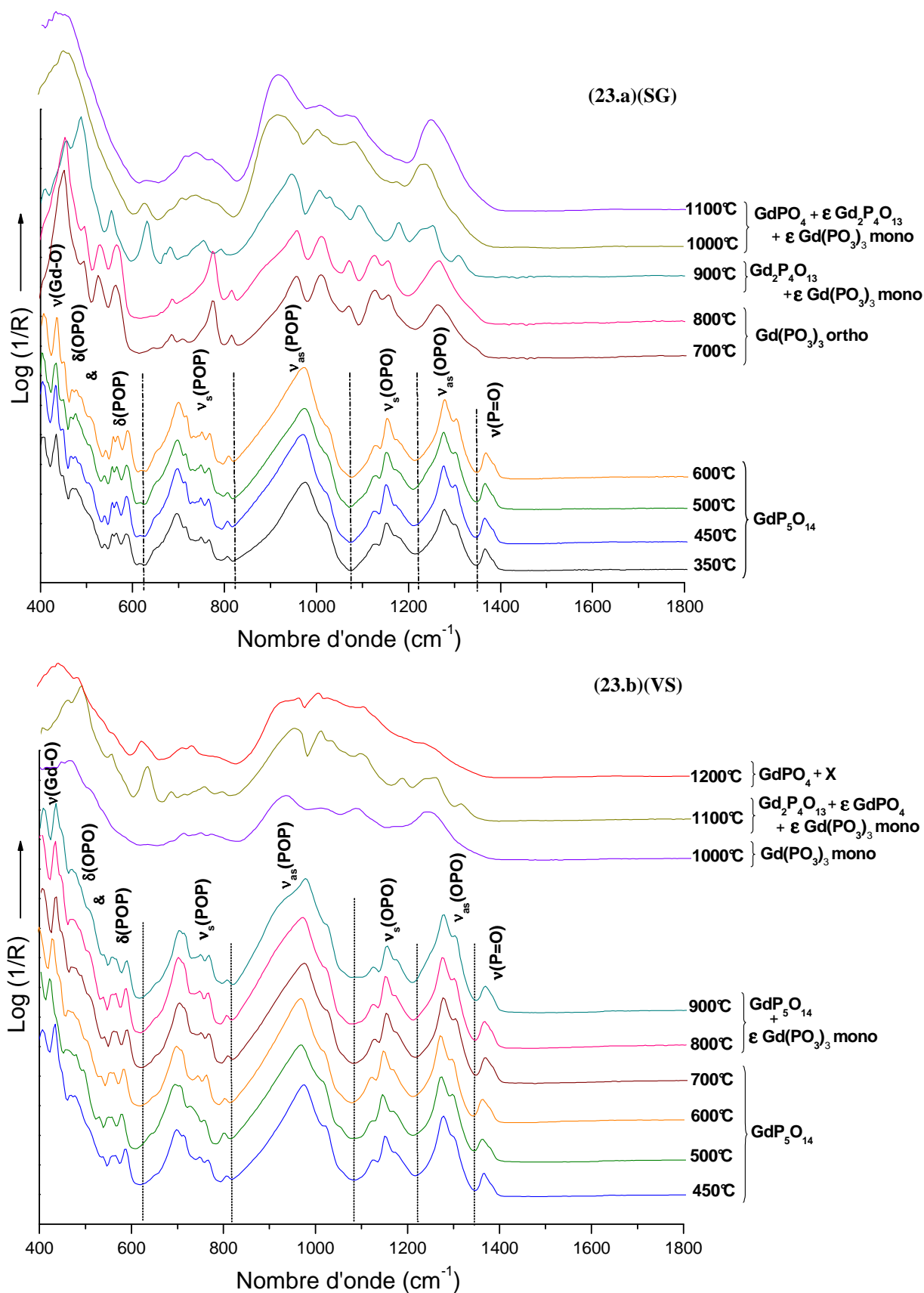
Pour les matrices élaborées par le procédé sol-gel et chauffées à 350°C (Figures II-23.a et II-24.a), les spectres infrarouge montrent que les bandes de vibration des groupements organiques présents sur les spectres des xérogels à base de gadolinium et de lanthane ont disparues. Seules les bandes de vibration caractéristiques des liaisons P-O, Gd-O ou La-O sont observées lorsque les matrices, préparées par chimie douce, sont calcinées dans le domaine 350 - 600°C ( $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ , Figure II-23.a) et 350 - 700°C ( $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ , Figure II-24.a).

Les bandes de valence  $\nu_s(\text{POP})$  et  $\nu_{as}(\text{POP})$  sont caractéristiques des groupements  $\text{PO}_4$  condensés ; elles apparaissent dans une région où les bandes d'orthophosphates ne sont pas détectées, mais où les bandes de polyphosphates sont présentes. D'autre part, les vibrations  $\nu_s(\text{OPO})$  et  $\nu_{as}(\text{OPO})$  relatives aux groupements  $\text{PO}_4$  « unitaires » apparaissent pour des fréquences de vibration plus élevées que pour les orthophosphates (1280  $\text{cm}^{-1}$  environ pour les ultraphosphates contre 1000  $\text{cm}^{-1}$  pour les orthophosphates). Il est donc aisé à ce niveau de différencier ces deux types de groupements, condensés ou non. Cependant, dans le cas des ultraphosphates, ces bandes  $\nu_s(\text{OPO})$  et  $\nu_{as}(\text{OPO})$  possèdent des fréquences caractéristiques proches de celles des polyphosphates (1250  $\text{cm}^{-1}$  par exemple pour  $\nu_{as}(\text{OPO})$ ). Or, la bande caractéristique des ultraphosphates  $\nu(\text{P=O})$  apparaît dans une région où aucune bande de polyphosphates n'est recensée<sup>54,55</sup>. Elle est en ce sens une « empreinte digitale ». Ces résultats permettent de confirmer l'absence d'impuretés de type orthophosphates ou polyphosphates dans le domaine de température de calcination où les ultraphosphates sont obtenus.

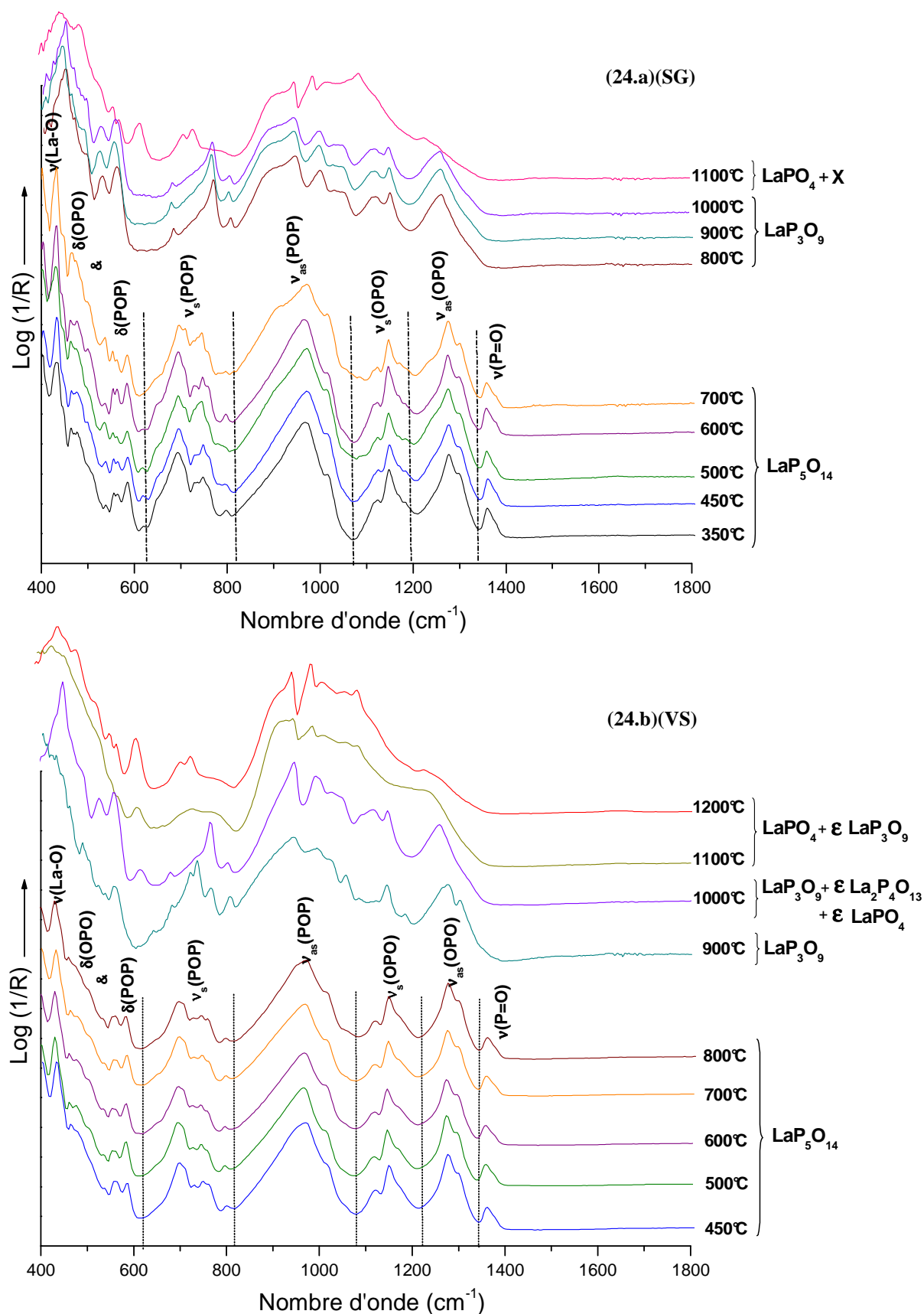
Pour les matériaux au gadolinium élaborés par voie solide entre 450 et 700°C (Figure II-23.b), on note un comportement similaire à celui décrit pour des matrices élaborées par le procédé sol-gel entre 350 et 600°C (Figure II-23.a). Notons que, pour les températures de 800 et 900°C, la phase  $\text{Gd}(\text{PO}_3)_3$ , identifiée en traces par diffraction des rayons X, n'est pas observée sur les spectres IR, probablement à cause du chevauchement des bandes de vibration et de sa quantité minime. Comme pour les matrices à base de gadolinium, un comportement similaire est observé sur les composés au lanthane synthétisés par voie solide entre 450 et 800°C (Figure II-24.b) et par procédé sol-gel entre 350 et 700°C (Figure II-24.a). A 800°C (synthèse VS), la phase  $\text{La}(\text{PO}_3)_3$  présente en traces (voir DRX) et dénotant un début de décomposition de  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ , n'est pas détectée.

---

<sup>55</sup> K. Meyer, J. Non-Cryst. Solids, **209** (1997) 277.



**Figure II-23:** Spectres infrarouge des matrices à base de gadolinium élaborées par la voie sol-gel (23.a) et la voie solide (23.b), traitées à différentes températures.



**Figure II-24:** Spectres infrarouge des matrices à base de lanthane élaborées par la voie sol-gel (24.a) et la voie solide (24.b), traitées à différentes températures.



Pour des températures de traitement supérieures à  $600^\circ\text{C}$  pour  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  élaboré par sol-gel et  $700^\circ\text{C}$  pour les autres phases,  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  VS,  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  VS et SG, l'évolution des spectres infrarouge est liée à l'évolution des diffractogrammes X enregistrés sur le domaine de températures étudié. Cependant, il est difficile de corréler exactement les signatures infrarouge des phases intermédiaires sur les spectres enregistrés pour des températures de calcination allant jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$ , avec les diffractogrammes correspondants, ceci étant dû au fait que la décomposition thermique des ultraphosphates, conduisant *in fine* aux orthophosphates, se déroule quasiment en continu; il est donc parfois impossible d'isoler certaines phases intermédiaires. La largeur des bandes de vibration ne permet pas non plus d'isoler les contributions caractéristiques des produits de décomposition. On peut toutefois ressortir les informations suivantes :

- **Matériau  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  SG** (Figure II-23.a): on retrouve dans le domaine  $700\text{-}800^\circ\text{C}$  la signature de la forme orthorhombique de  $\text{Gd}(\text{PO}_3)_3$ <sup>56</sup>. Pour des températures supérieures, les bandes de vibration P-O du phosphate  $\text{Gd}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$  sont mises en évidence (bande observée vers  $700\text{ cm}^{-1}$  par exemple<sup>58,57</sup>), mais leur présence doit s'accompagner de celles de la forme monoclinique de  $\text{Gd}(\text{PO}_3)_3$  (bande à  $1245\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration  $\nu_{\text{as}}(\text{OPO})$ <sup>59</sup>). Ces deux derniers matériaux évoluent vers l'orthophosphate  $\text{GdPO}_4$ , mais son spectre infrarouge (enregistré pour une calcination de  $1100^\circ\text{C}$  comme le diffractogramme de rayons X), révèle des impuretés liées à un chauffage insuffisant.

- **Matériau  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  VS** (Figure II-23.b): comme nous l'avons indiqué précédemment, le polyphosphate  $\text{Gd}(\text{PO}_3)_3$  de forme monoclinique n'est obtenu pur que pour une calcination à  $1000^\circ\text{C}$ . A  $1100^\circ\text{C}$ , le phosphate  $\text{Gd}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$  est mis en évidence mais doit s'accompagner d'un résidu de polyphosphate non négligeable. A  $1200^\circ\text{C}$ , l'orthophosphate  $\text{GdPO}_4$  est l'espèce majoritaire, mais le spectre infrarouge révèle encore des impuretés, provenant sans doute des phosphates intermédiaires précédents. A noter ici que le mécanisme de décomposition thermique des matériaux obtenus en chimie douce est différent de celui observé en voie solide, ne serait-ce que par la présence de la forme orthorhombique du polyphosphate  $\text{Gd}(\text{PO}_3)_3$  détectée dans le premier cas.

- **Matériau  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  SG** (Figure II-24.a): les spectres infrarouge enregistrés dans le domaine  $800\text{-}1000^\circ\text{C}$  sont caractéristiques du polyphosphate  $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ , tandis qu'à  $1100^\circ\text{C}$ , le

---

<sup>56</sup> D. Ilieva, D. Kovacheva, C. Petkov, G. Bogachev, J. Raman Spectrosc., **32** (2001) 893-899.

<sup>57</sup> D.K. Agrawal, W.B. White, Mat. Res. Bull., **20** (1985) 697-703.

spectre IR correspond bien à celui de l'orthophosphate  $\text{LaPO}_4$ . L'adéquation avec les RX est ici relativement bonne.

▪ **Matériau  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  VS** (Figure II-24.b): le polyphosphate  $\text{La}(\text{PO}_3)_3$  quasiment pur à  $900^\circ\text{C}$ . Sa décomposition en orthophosphate  $\text{LaPO}_4$  débute à  $1100^\circ\text{C}$ . Notons ici que l'intermédiaire  $\text{La}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ , observé en diffraction des rayons X (diffractogramme à  $1000^\circ\text{C}$ ) n'est pas mis en évidence ici, probablement car son domaine d'existence est trop restreint.

Les résultats relatifs à l'attribution des bandes observées sur les spectres infrarouge des matrices  $(\text{Gd}$  ou  $\text{La})\text{P}_5\text{O}_{14}$  sont présentés dans le tableau II-10. Les valeurs de fréquence ne dépendent pas du protocole de synthèse.

**Tableau II-10:** Attribution des bandes de vibrations observées sur les spectres infrarouge de  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  obtenus par le procédé sol-gel.

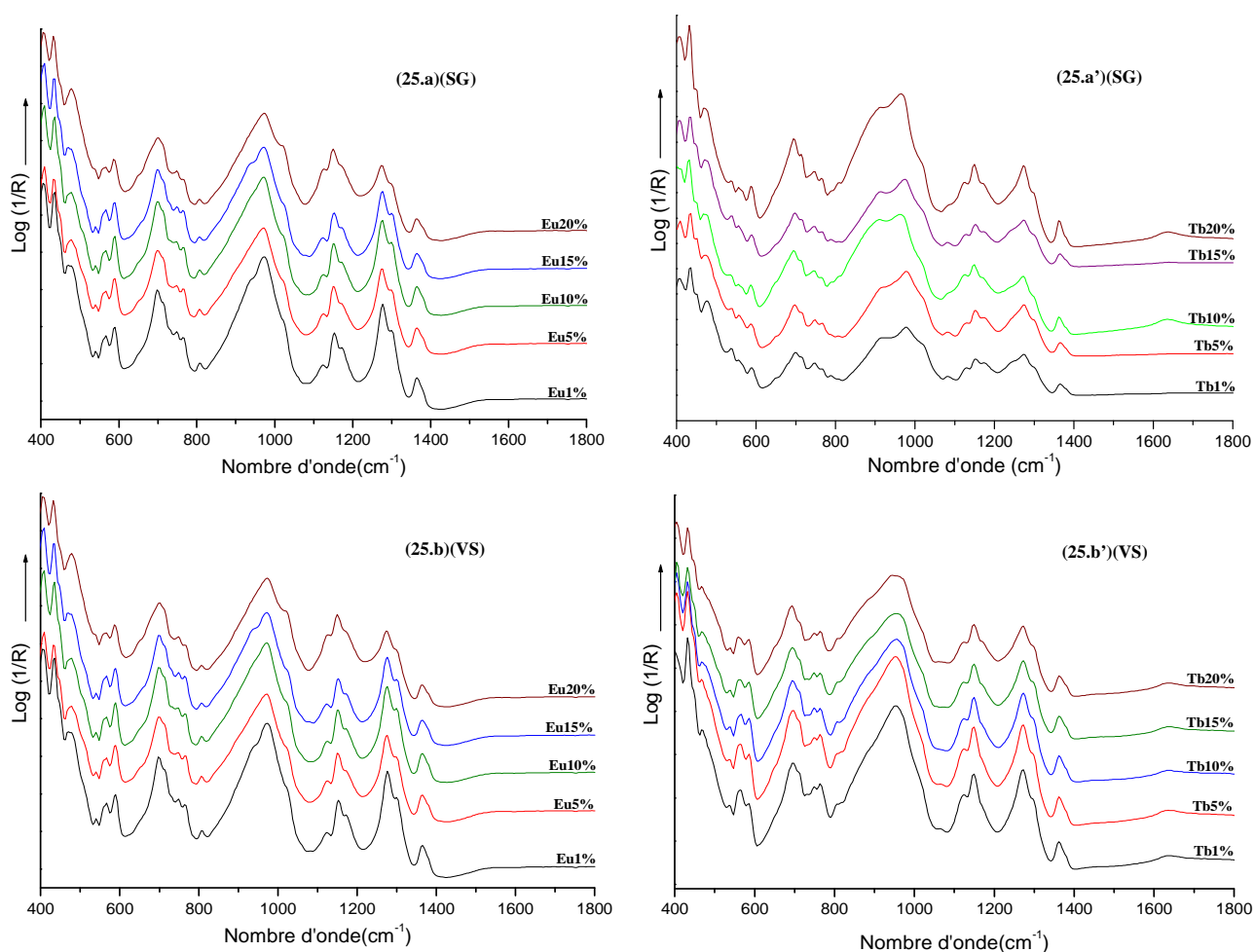
	<b><math>\text{GdP}_5\text{O}_{14}</math></b>	<b><math>\text{LaP}_5\text{O}_{14}</math></b>
<b>Attributions<sup>40,58</sup></b>	<b>Fréquences /<math>\text{cm}^{-1}</math></b>	
$\nu (\text{P} = \text{O})$	1370	1360
$\nu_{\text{as}} (\text{O} - \text{P} - \text{O})$	1310	1301
	1276	1275
$\nu_{\text{s}} (\text{O} - \text{P} - \text{O})$	1174	1171
	1153	1147
	1127	1121
$\nu_{\text{as}} (\text{P} - \text{O} - \text{P})$	1023	1014
	978	970
$\nu_{\text{s}} (\text{P} - \text{O} - \text{P})$	810	798
	767	748
	746	727
	701	693
$\delta (\text{P} - \text{O} - \text{P})$	590	586
	563	555
$\delta (\text{O} - \text{P} - \text{O})$	475	466
$\nu (\text{Gd}$ ou $\text{La} - \text{O})$	438	430
	407	401

Les spectres infrarouges enregistrés pour les poudres de formulation  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ :  $\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Tb}^{3+}$  synthétisées par les deux protocoles de synthèse et calcinées pendant 30h à  $450^\circ\text{C}$  pour les deux voies de synthèse sont présentés sur la figure II-25. Comme nous pouvons le voir,

<sup>58</sup> G.Gozel, M. Kizilyalli, R. Kniep, J. Solid State Chem. **129** (1997) 196.

quelle que soient la nature de l'ion dopant et sa concentration, les spectres infrarouge sont similaires à celui de la matrice non dopée.

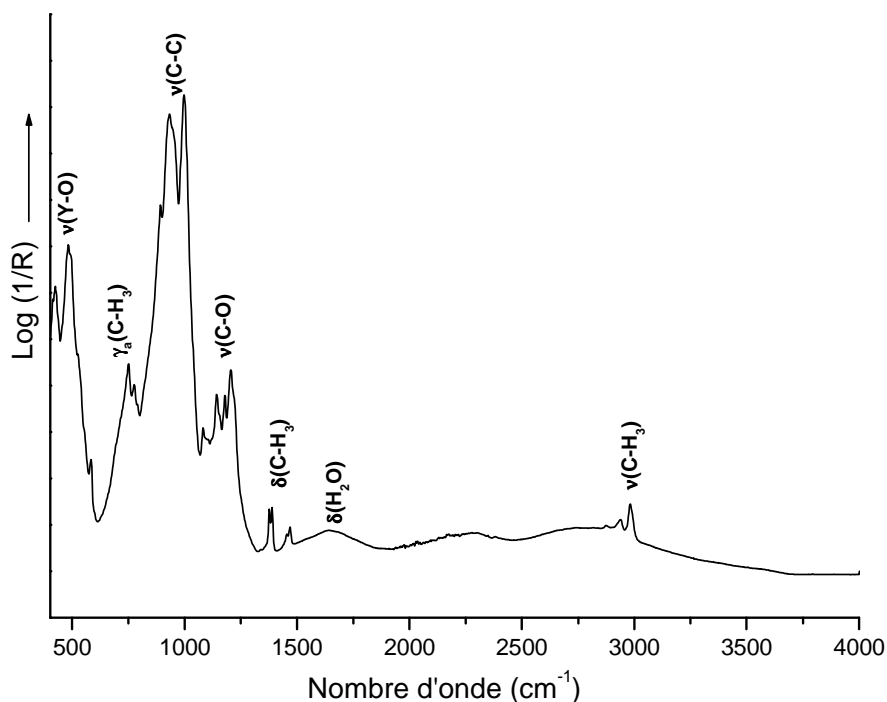
En ce qui concerne les phases au lanthane dopées obtenues par la voie sol-gel et la voie solide, les résultats de l'ATR sont tout à fait conformes à ceux de la phase non dopée, ainsi qu'à ceux des matériaux au gadolinium.



**Figure II-25:** Spectres infrarouge des matrices  $\text{Gd}_{1-x}(\text{Eu}, \text{Tb})_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  ( $x = 0,01; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) élaborées par le procédé sol-gel (25.a, a') et par voie solide (25.b, b') ( $450^\circ\text{C} - 30\text{h}$ ).

#### II. 2. 4. 2- Matrice $\text{YP}_5\text{O}_{14}$

Les analyses ATR ont été effectuées sur le xérogel (Figure II-26) et sur les poudres calcinées à différentes températures (Figure II-27). Sur le spectre correspondant au xérogel, on observe les bandes caractéristiques des résidus organiques<sup>55</sup>. Après un traitement thermique de 48h à  $350^\circ\text{C}$ , les bandes de vibrations dues aux groupements organiques ne sont plus visibles (Figure II-27.a).

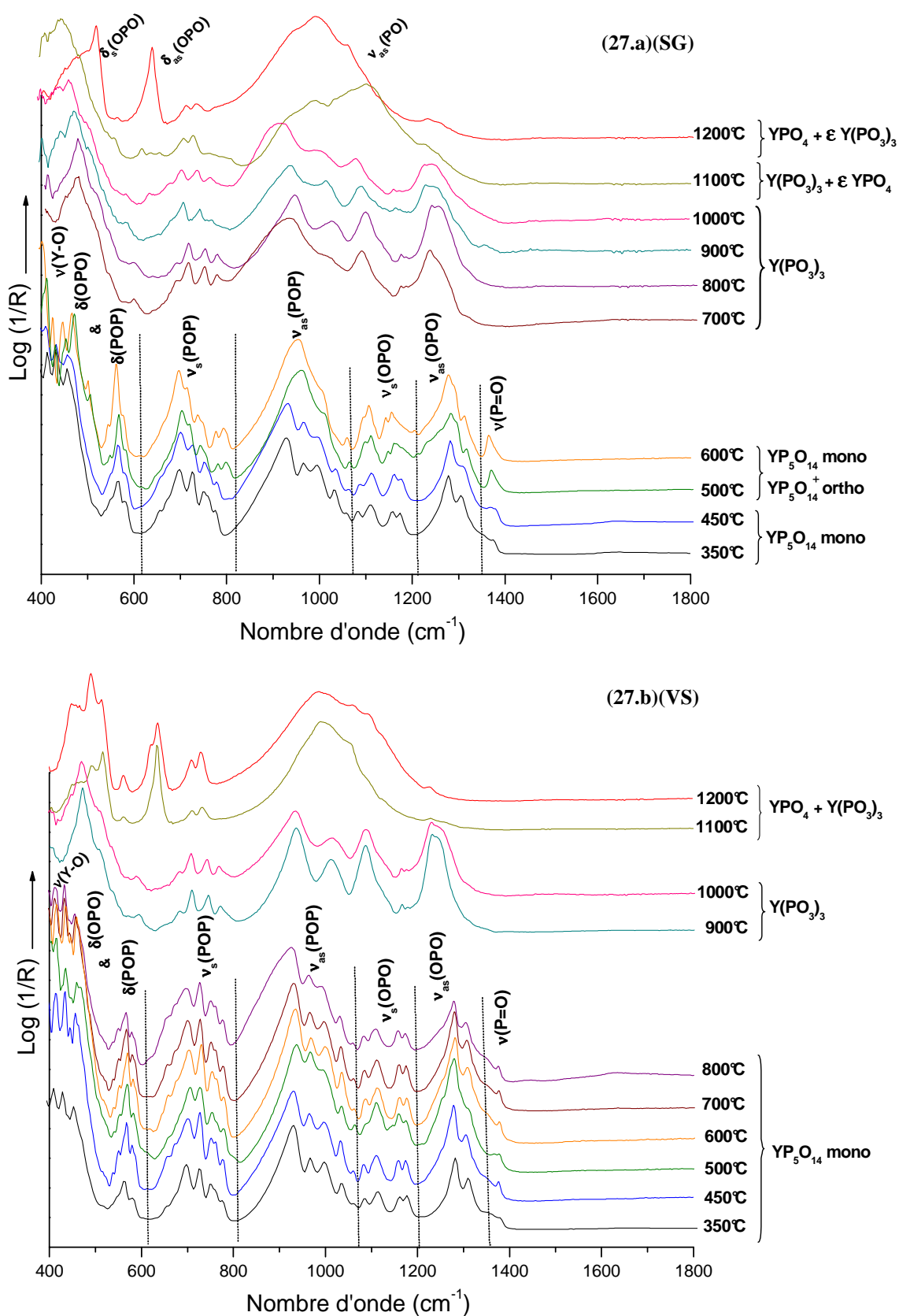


**Figure II-26:** Spectre ATR d'un xérogel de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  non calciné.

Les bandes relatives aux fréquences de vibration des liaisons P-O et Y-O au sein de la matrice  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  monoclinique forme II ( $\text{C2/c}$ ) apparaissent nettement entre  $350^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$  pour les matrices synthétisées par le procédé sol-gel (Figure II-27.a) et entre  $350^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  pour les matrices élaborées par voie solide (Figure II-27.b). L'attribution des différentes bandes est reportée dans le tableau II-11.

Signalons de plus que le matériau  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  de forme orthorhombique (forme III,  $\text{Pnma}$ ) a été identifié sur les diffractogrammes des composés synthétisés par voie sol-gel à  $500^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ ; les deux formes cristallographiques coexistent d'ailleurs dans cette gamme de températures. Les spectres infrarouge de ces deux formes cristallographiques sont certainement très proches (Figure II-27.a). Toutefois, une analyse fine des bandes de vibration associées à ces deux matrices permet d'identifier une bande de vibration caractéristique de l'ultraphosphate d'yttrium de structure orthorhombique située vers  $800\text{ cm}^{-1}$ . Mais des modifications sont aussi notées pour les autres groupements caractéristiques.

Le polyphosphate  $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$  est observé seul entre  $700^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$  pour les échantillons préparés par le procédé sol-gel, alors qu'il est détecté sur un domaine plus restreint,  $900^\circ\text{C}$ – $1000^\circ\text{C}$ , pour les matrices préparées par voie solide. Entre  $1100^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$ , les bandes de vibration observées sont associées au mélange de phases  $\text{YPO}_4$  et  $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$ .



**Figure II-27:** Spectres infrarouge des matrices à base d'yttrium élaborées par la voie sol-gel (27.a) et la voie solide (27.b), traitées à différentes températures.

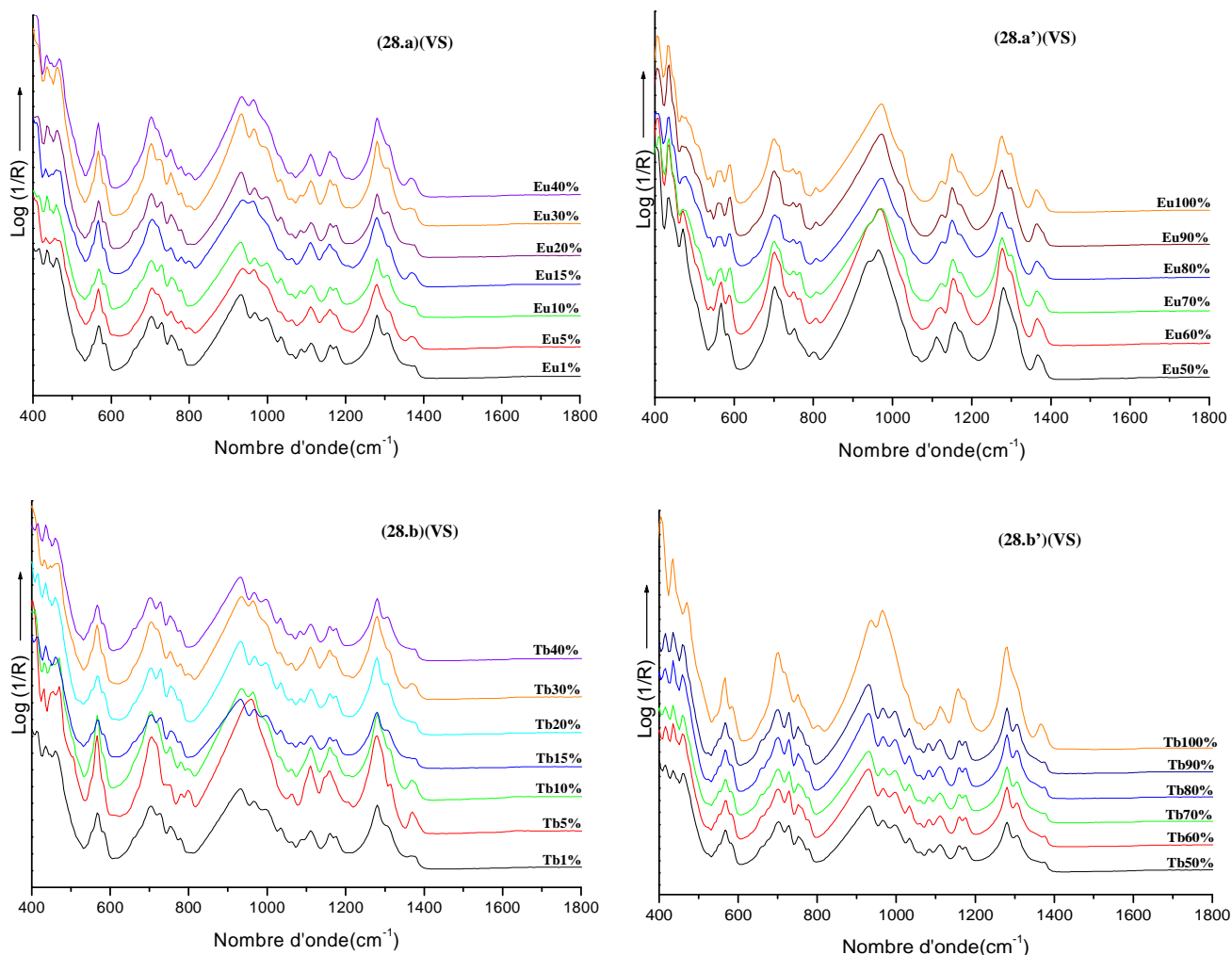
L'orthophosphate est toujours accompagné du polyphosphate, ce qui démontre ici aussi qu'une température de  $1200^\circ\text{C}$  ne permet pas la décomposition complète du matériau  $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$  intermédiaire. Cependant, la voie sol-gel permet d'obtenir un orthophosphate de meilleure « pureté ». De même que pour les composés au gadolinium et au lanthane, nous constatons pour les ultraphosphates d'yttrium que les matériaux élaborés par chimie douce se décomposent à plus basse température que leurs homologues obtenus par voie classique.

**Tableau II-11:** Positions et attributions des bandes d'absorption observées sur le spectre ATR de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  (forme II monoclinique  $\text{C2/c}$ ).

Fréquences $/\text{cm}^{-1}$	Attributions <sup>40,58</sup>
1370	$\nu (\text{P} = \text{O})$
1317 1281	$\nu_{\text{as}} (\text{O} - \text{P} - \text{O})$
1157 1108	$\nu_{\text{s}} (\text{O} - \text{P} - \text{O})$
1008 955	$\nu_{\text{as}} (\text{P} - \text{O} - \text{P})$
800 784 740 700	$\nu_{\text{s}} (\text{P} - \text{O} - \text{P})$
565 504 471 445 429 412	$\delta (\text{P} - \text{O} - \text{P})$ $\delta (\text{O} - \text{P} - \text{O})$ $\nu (\text{Y} - \text{O})$

Nous avons représenté sur la figure II-28 les spectres infrarouge enregistrés pour les matrices  $\text{Y}_{1-x}(\text{Eu},\text{Tb})_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  obtenues après un traitement thermique de 48 heures à  $450^\circ\text{C}$ , par voie solide. En accord avec les données de diffraction des rayons X, les séries de spectres ATR pour les matériaux dopés par des teneurs en ions  $\text{Eu}^{3+}$  supérieures à 40% environ (Figure II-28.a') présentent une allure différente de celle pour les matériaux moins concentrés (Figure II-28.a). Nous retrouvons bien ici la transition structurale entre l'ultraphosphate  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  faiblement dopé (monoclinique  $\text{C2/c}$ ) et le matériau plus concentré présentant la structure de  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$  (monoclinique  $\text{P2}_1/\text{c}$ ), phase isostructurale de  $(\text{Gd/La})\text{P}_5\text{O}_{14}$ . Les ultraphosphates  $\text{Y}_{1-x}(\text{Eu},\text{Tb})_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  ( $x = 0,05$  et  $0,1$ ) élaborés par sol-gel présentent des spectres

similaires à ceux reportés sur la figure II.28. Ces spectres sont la preuve de la bonne incorporation de l'ion actif sur les sites de l'yttrium trivalent. En effet, aucun sous-produit à base d'ultraphosphates d'euprium ou de terbium, structuralement différents de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ , même en faible qualité, n'est observé sur les spectres infrarouge de la figure II-28.



**Figure II-28:** Spectres ATR des matrices  $\text{Y}_{1-x}(\text{Eu},\text{Tb})_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  ( $x = 0,01-1$ ) élaborées par la voie solide.

## II. 2. 5 - Spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire de la spectroscopie infrarouge. En effet, l'effet Raman, ou la diffusion Raman, est la diffusion inélastique d'un photon sur un atome ou une molécule. Le fait que la diffusion soit inélastique implique qu'il y a un échange d'énergie entre le photon incident et la molécule via la création ou l'annihilation

d'un phonon optique. Ainsi, la lumière diffusée n'a pas la même longueur d'onde que la lumière incidente. Le décalage en longueur d'onde dépend de la matière. Il ne dépend pas de la longueur d'onde d'excitation, ce qui rend possible une analyse de la composition chimique d'un échantillon à partir de la façon dont il diffuse la lumière.

L'intensité des raies Raman dépend seulement du nombre de molécules dans les différents modes vibrationnels qui leur sont associés. L'utilisation de la distribution de Boltzmann permet de rendre compte correctement du rapport d'intensité entre les raies Stokes et anti-Stokes : les modes vibrationnels de basse énergie étant les plus peuplés, les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes.

La comparaison des résultats obtenus en infrarouge et en Raman permet de confirmer la symétrie locale d'une entité dans un réseau solide. Notamment, on sait que, dans le cas d'un site centrosymétrique, les vibrations actives en Raman sont inactives en infrarouge et vice-versa.

#### II. 2. 5. 1- Matrices (Gd ou La) $\text{P}_5\text{O}_{14}$

Les échantillons étudiés en spectroscopie Raman sont non dopés afin d'éviter toute perturbation d'absorption ou d'émission des terres rares. Les figures II-29 et II-30 présentent les spectres Raman enregistrés pour les deux ultraphosphates de forme I, en fonction du traitement thermique, respectivement pour la voie sol-gel et la voie solide.

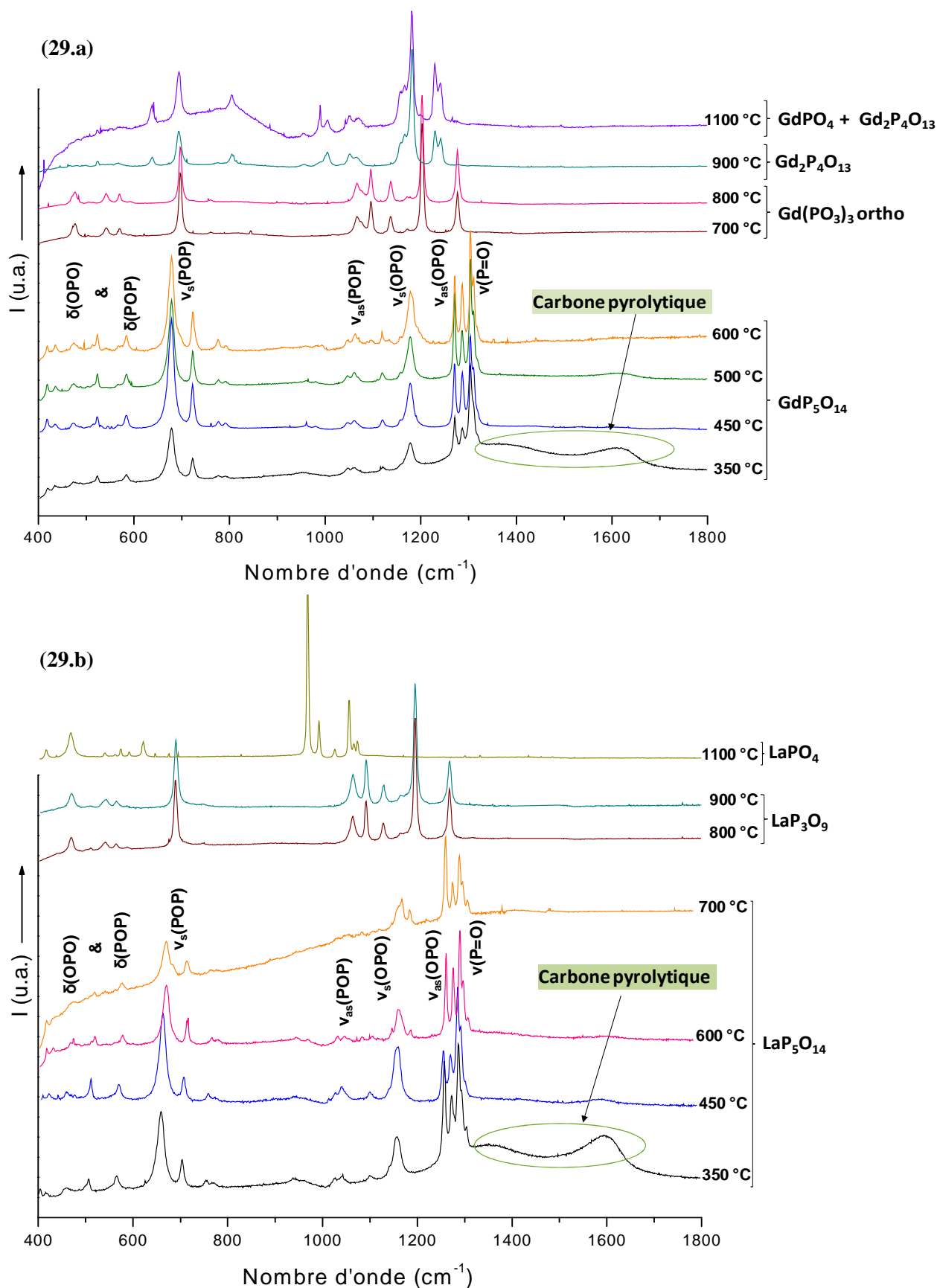
L'analyse des spectres reportés sur la figure II.29 montre qu'un traitement thermique à 350°C est insuffisant pour éliminer les résidus organiques<sup>59</sup> encore présents, alors que, par spectroscopie infrarouge, on ne détectait plus de signaux d'une telle nature. Un traitement thermique de l'ordre de 450 à 500°C est nécessaire pour éliminer autant que possible ces résidus. Par contre, il est important de signaler que les ultraphosphates sont déjà formés à 350°C, alors qu'une température de 450°C est nécessaire par voie solide (Figure II.30).

En effet, deux bandes diffuses liées à la présence de carbone pyrolytique sont observées vers 1390 (raie D « Diamant ») et 1600  $\text{cm}^{-1}$  (raie G « Graphite »). Ces bandes ne disparaissent que pour une température de calcination de 450°C. Le carbone pyrolytique est en fait obtenu lorsque l'on décompose un hydrocarbure gazeux,  $\text{CH}_4$  ou  $\text{C}_2\text{H}_6$  par exemple. Il est possible dans notre cas que le carbone pyrolytique résulte de la décomposition thermique des composantes organiques utilisées lors de la synthèse sol-gel.

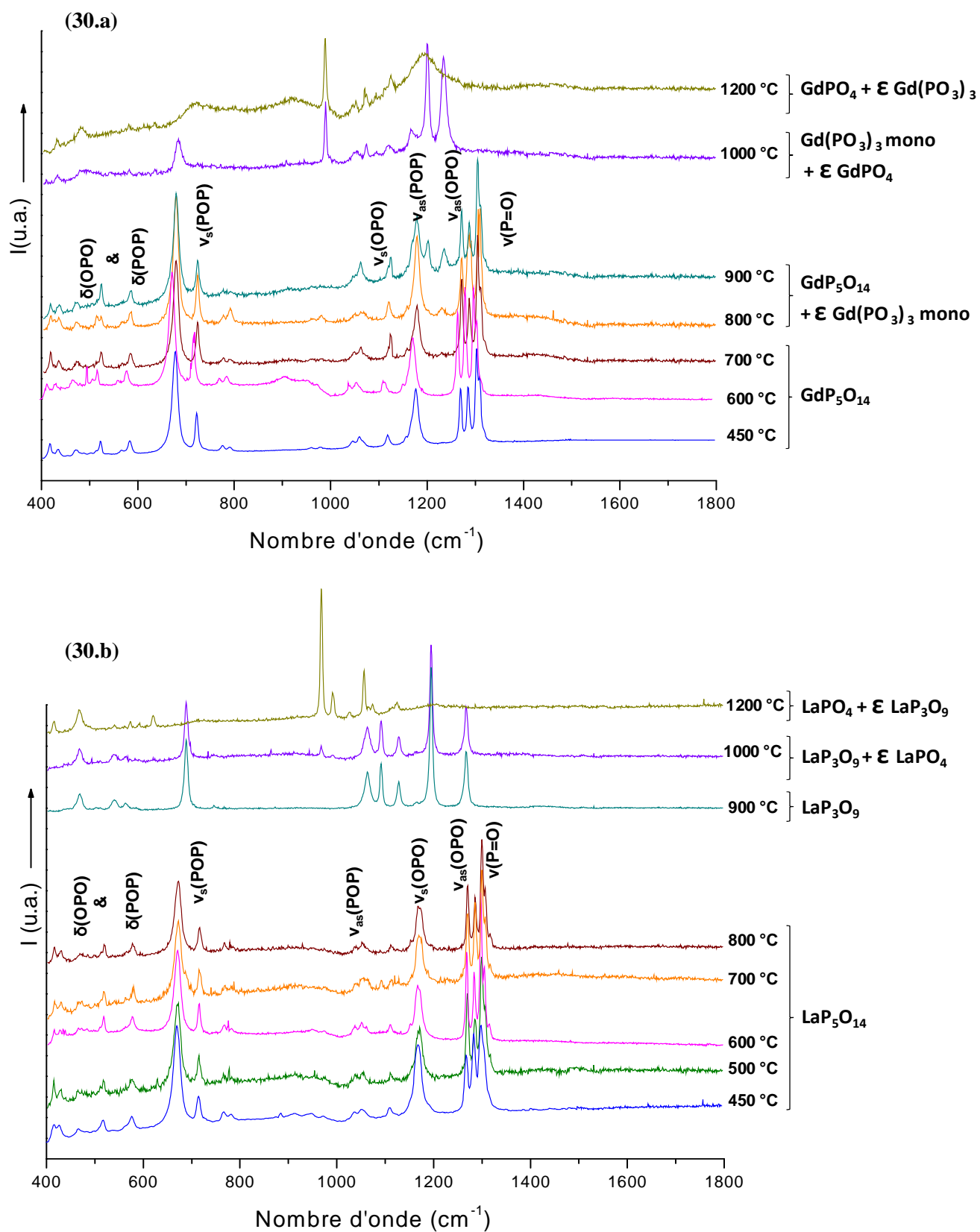
---

<sup>59</sup> P. Delhae's *et al*, Carbon, **43** (2005) 681-691.





**Figure II-29:** Spectres Raman enregistrés pour les matrices au gadolinium (29.a) et au lanthane (29.b) élaborées par le procédé sol-gel, en fonction du traitement thermique.



**Figure II-30:** Spectres Raman enregistrés pour les matrices  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  (30.a) et  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  (30.b) élaborées par voie solide, en fonction du traitement thermique.

Ce résultat est important car l'infrarouge ne permet pas d'observer ce carbone pyrolytique, pour plusieurs raisons: quantité très faible, position désordonnée, conductivité électronique du carbone. Les particules de carbone, eu égard à leur petite taille, sont probablement insérées dans la porosité du réseau de l'ultraphosphate.

Pour la température de 450°C pour le procédé sol-gel et pour la voie solide, les bandes de vibration caractéristiques des matrices  $(\text{Gd}$  ou  $\text{La})\text{P}_5\text{O}_{14}$  pures sont identifiées<sup>60,61</sup>. Il est à noter ici que la résolution des bandes sur les spectres Raman enregistrés pour les échantillons obtenus par voie sol-gel et par technique classique est comparable.

Pour des températures de traitement supérieures aux domaines d'existence des phases  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  et ce quel que soit le mode de synthèse, l'évolution des spectres Raman correspond à l'évolution structurale de ces matrices avec la température, telle que nous l'avons suivie par DRX ou IR par exemple. Cependant, la finesse des bandes enregistrées sur les spectres Raman permet d'isoler de manière plus précise les contributions des phosphates résultant de la décomposition des ultraphosphates. Ainsi, les observations suivantes peuvent être reportées :

- **Phase  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  SG:** la forme orthorhombique de  $\text{Gd}(\text{PO}_3)_3$  est présente dans le domaine 700-800°C<sup>56</sup>. Pour des températures plus élevées (900-1100°C), la phase majoritaire est  $\text{Gd}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ , celle-ci étant accompagnée de  $\text{GdPO}_4$  à 1100°C. Remarquons ici l'absence du polyphosphate  $\text{Gd}(\text{PO}_3)_3$  intermédiaire de structure monoclinique, pourtant observé avec certitude en diffraction des rayons X.

- **Phase  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  VS:** à partir de 800°C apparaissent les bandes Raman caractéristiques de  $\text{Gd}(\text{PO}_3)_3$  monoclinique<sup>56</sup>. Cette phase existe à 1000°C, en présence d'un début d'orthophosphate. Un traitement à 1200°C permet d'observer les bandes de l'orthophosphate  $\text{GdPO}_4$ . Nous avons ici une bonne adéquation entre la DRX et les spectroscopies infrarouge et Raman.

- **Phase  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  SG:** à partir de 800°C apparaît la phase  $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ <sup>62</sup> dont le spectre est en tout point identique à celui de  $\text{Gd}(\text{PO}_3)_3$  orthorhombique (ces deux polyphosphates sont en effet isotypes) puis la phase  $\text{LaPO}_4$  apparaît bien cristallisée à 1100°C. Dans ce cas également, l'adéquation entre la DRX et les spectroscopies infrarouge et Raman est correcte.

---

<sup>60</sup> B.C. Tofield, H.P. Weber, T.C. Damen, Mat. Res. Bull., **9** (1974) 434-448.

<sup>61</sup> C. Parent, C. Lurin, F. Guillen, G. Le Flem, P. Hagenmuller, J. Phys. Chem. Solids., **48** (1987) 207-215.

<sup>62</sup> A. Jouini, M. Férid, J.C. Gâcon, L. Grosvalet, A. Thozet, M. Trabelsi-Ayadi, Mat. Res. Bull., **41**(2006) 1370-1377.

▪ **Phase  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  VS:** l'ultraphosphate  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  est dans ce cas stable jusqu'à  $800^\circ\text{C}$ ; ce n'est qu'à  $900^\circ\text{C}$  que la signature de  $\text{La}(\text{PO}_3)_3$  est observée de manière unique. Rappelons qu'un début de décomposition de l'ultraphosphate était mis en évidence à  $800^\circ\text{C}$  par DRX et IR, ce qui n'est pas le cas ici. A  $1000^\circ\text{C}$ , le polyphosphate de lanthane est accompagné de l'orthophosphate qui devient la phase majoritaire à  $1200^\circ\text{C}$ . Par contre le phosphate  $\text{La}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$  est absent du chemin de décomposition de l'ultraphosphate de lanthane ; la spectroscopie infrarouge n'avait pas permis d'isoler cette phase de manière certaine. Notons enfin que, pour les matrices orthophosphates  $\text{GdPO}_4$  et  $\text{LaPO}_4$ , les bandes de vibrations sont en accord avec les données bibliographiques<sup>63,64,65</sup>.

Les résultats relatifs à l'attribution des bandes observées sur les spectres Raman des matrices  $(\text{Gd}$  ou  $\text{La})\text{P}_5\text{O}_{14}$  sont présentés dans le tableau II-12. Il est à noter que nous pouvons déterminer une fréquence de coupure de phonons de l'ordre de  $1320\text{ cm}^{-1}$ . Nous utiliserons ce résultat lors de l'étude optique (voir chapitre suivant).

**Tableau II-12:** Attribution des bandes de vibrations observées sur le spectre Raman de  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  obtenus par les deux protocoles de synthèse.

	<b><math>\text{GdP}_5\text{O}_{14}</math></b>	<b><math>\text{LaP}_5\text{O}_{14}</math></b>
<b>Attributions</b> <sup>40,58</sup>	<b>Fréquences /<math>\text{cm}^{-1}</math></b>	
$\nu(\text{P}=\text{O})$	1307	1306
$\nu_{\text{as}}(\text{O} - \text{P} - \text{O})$	1287	1287
	1272	1269
$\nu_{\text{s}}(\text{O} - \text{P} - \text{O})$	1177	1170
	1144	1108
$\nu_{\text{as}}(\text{P} - \text{O} - \text{P})$	1061	1055
	1042	1036
$\nu_{\text{s}}(\text{P} - \text{O} - \text{P})$	722	717
	677	673
$\delta(\text{P} - \text{O} - \text{P})$	582	582
	522	516
$\delta(\text{O} - \text{P} - \text{O})$	468	465
	433	430
$\nu((\text{Gd}$ ou $\text{La}) - \text{O})$	413	415

<sup>63</sup> H. Hirai, T. Masui, N. Imanaka, G. Adachi, J. Alloys Compd. **374** (2004) 84-88.

<sup>64</sup> H. Assaoudi, A. Ennaciri, A. Rulmont, Vib. Spectrosc., **25** (2001) 81-90.

<sup>65</sup> S. Hachani, B. Moine, A. El-Akrmi, M. Férid, Opt. Mater., **31** (2009) 678-684.

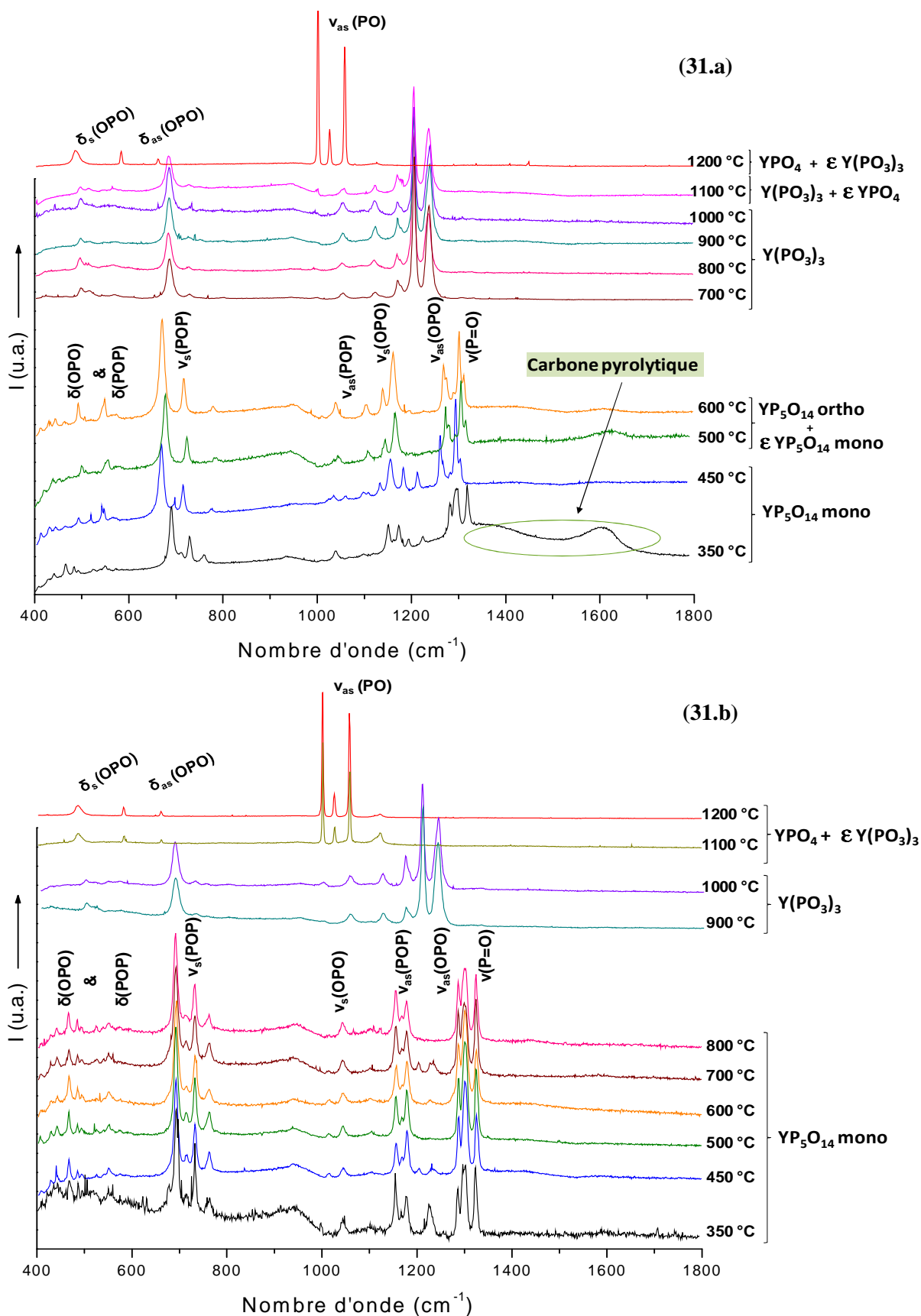
### II. 2. 5. 2- Matrice $\text{YP}_5\text{O}_{14}$

Les spectres de diffusion Raman sont rassemblés sur les figures II-31.a et II-31.b respectivement pour le procédé sol-gel et la voie solide.

De même que pour les équivalents au lanthane et au gadolinium, les bandes relatives aux résidus organiques (bandes situées autour de  $1360\text{ cm}^{-1}$  –raie D « Diamant » ou  $1600\text{ cm}^{-1}$  –raie G « Graphite ») disparaissent pour un traitement thermique supérieur à  $350^\circ\text{C}$  (voir figure II.32.a), pour une synthèse par chimie douce. Parallèlement, les bandes caractéristiques des liaisons P-O apparaissent déjà pour une température de recuit de  $350^\circ\text{C}$ , quel que soit le protocole de synthèse. Ces résultats sont en accord avec l'étude DRX présentée au chapitre précédent.

Dans le cas de l'ultraphosphate d'yttrium élaboré par voie solide, la corrélation DRX-IR-Raman est bonne; on retrouve en Raman, à partir de  $900^\circ\text{C}$ , les bandes relatives au polyphosphate monoclinique  $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$  puis celles de  $\text{YPO}_4$ , présentes en grande majorité dès  $1100^\circ\text{C}$ . Pour l'homologue préparé par procédé sol-gel, on trouve dans la gamme de températures de calcination  $700\text{--}1000^\circ\text{C}$  le polyphosphate  $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$  pur, tandis qu'à  $1100^\circ\text{C}$  celui-ci est accompagné de l'orthophosphate  $\text{YPO}_4$ , obtenu quasiment pur à  $1200^\circ\text{C}$ . Notons de même, dans la zone  $500\text{--}600^\circ\text{C}$ , la modification d'allure du spectre de diffusion Raman de l'ultraphosphate « SG », liée à l'apparition de la forme orthorhombique de ce phosphate condensé, que l'on peut considérer comme majoritaire.

Les résultats relatifs à l'attribution des bandes observées sur les spectres Raman de la matrice  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  sont présentés dans le tableau II-11. Des fréquences de coupure de phonons de  $1325\text{ cm}^{-1}$  sont notées ici.



**Figure II-31:** Spectres Raman enregistrés pour les matrices  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  élaborées par le procédé sol-gel (31.a) et par voie solide (31.b), en fonction du traitement thermique.

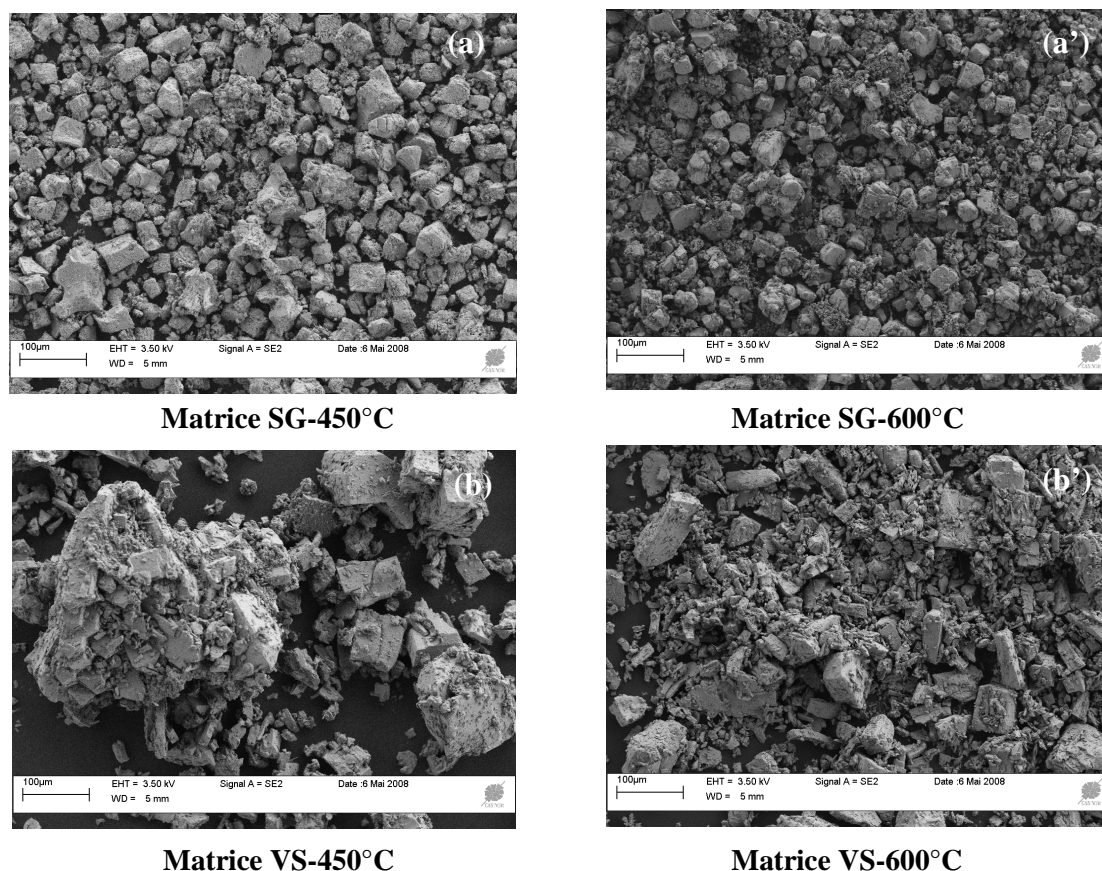
**Tableau II-11:** Attribution des bandes de vibrations observées sur le spectre Raman de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  (VS).

Fréquences / $\text{cm}^{-1}$	Attributions <sup>60</sup>
1325	$\nu(\text{P}=\text{O})$
1302 1285	$\nu_{\text{as}}(\text{O} - \text{P} - \text{O})$
1231 1178 1156	$\nu_{\text{s}}(\text{O} - \text{P} - \text{O})$
1043 1012	$\nu_{\text{as}}(\text{P} - \text{O} - \text{P})$
760 731 715 690	$\nu_{\text{s}}(\text{P} - \text{O} - \text{P})$
548 522 483 463 440 424 405	$\delta(\text{P} - \text{O} - \text{P})$ $\delta(\text{O} - \text{P} - \text{O})$ $\nu(\text{Y} - \text{O})$

Remarquons, en résumé, que l'adéquation des résultats de diffraction des rayons X et de spectroscopies infrarouge et Raman, si elle est parfois sujette à caution, est souvent correcte. L'ensemble de ces résultats permet toutefois de confirmer le domaine de stabilité des ultraphosphates de terres rares et de dégager une tendance sur leur décomposition thermique.

## II. 2. 6 - Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Afin de mettre en évidence l'influence du mode de synthèse sur la morphologie et l'homogénéité des poudres ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$  et  $\text{Y}$ ) obtenues après un traitement thermique à 450°C et à 600°C, nous avons entrepris une étude par microscopie électronique à balayage (MEB). Les clichés relatifs à ces matrices (Figures II-32, II-33 et II-34) montrent que les deux voies de synthèse conduisent à des morphologies très différentes dues à deux processus de cristallisation bien distincts.

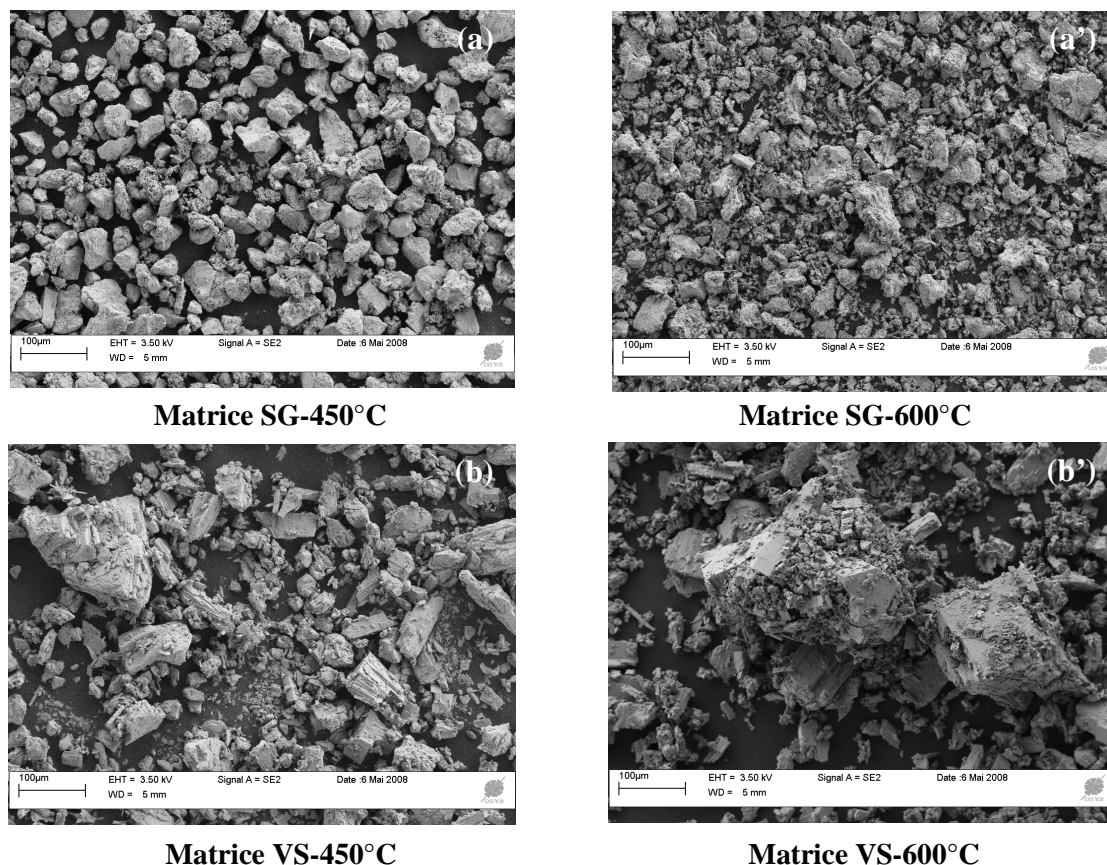


**Figure II-32:** Clichés MEB des matrices  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  élaborées par le procédé sol-gel (a, a') et la voie solide (b, b') calcinées à 450°C et 600°C.

Les poudres obtenues par voie solide sont formées d'agrégats de tailles et de formes très hétérogènes qui semblent relativement denses. Toutefois cette irrégularité au niveau de la taille et de l'assemblage de ces agrégats qui s'agglomèrent de façon aléatoire, entraîne la formation d'une porosité importante. Pour les matrices synthétisées par le procédé sol-gel, les



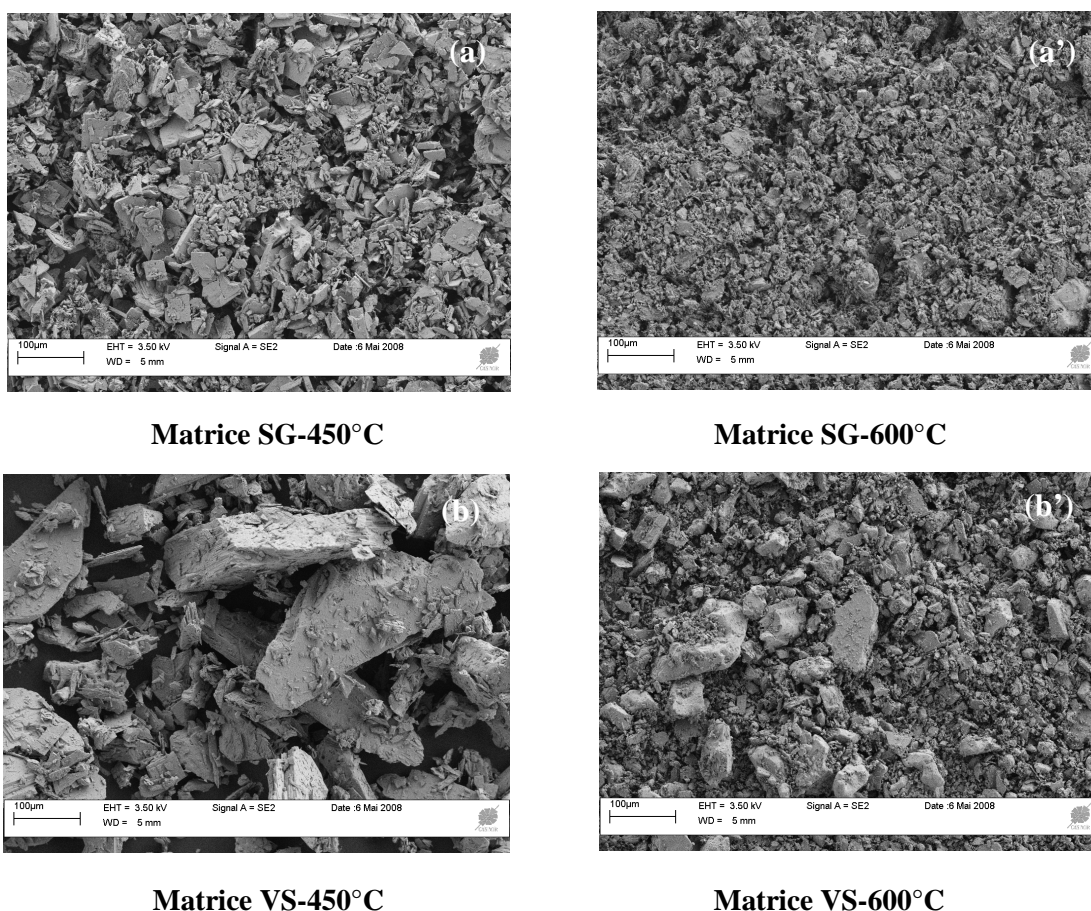
clichés MEB révèlent une morphologie plus homogène constituée d'agrégats uniformes de petites tailles pour les deux températures étudiées.



**Figure II-33:** Clichés MEB des matrices  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  élaborées par le procédé sol-gel (a, a') et la voie solide (b, b') calcinées à 450°C et 600°C.

L'enregistrement des clichés MEB, présentés figure II-34, permet de visualiser l'influence du traitement thermique sur la morphologie des poudres. Après un traitement thermique de 48 h à 450°C, la poudre synthétisée par voie sol-gel (Figure II-34.a) se compose de petites particules agglomérées révélant une distribution relativement homogène. Suite au traitement thermique à 600°C (Figure II-34.a'), l'aspect éclaté de l'échantillon traité à 450°C est remplacé par celui d'une poudre qui, frittée, est caractérisée par une densification plus marquée. Cette forme particulière s'explique par les phénomènes de cristallisation et de coalescence qui se produisent lorsque la température de traitement augmente.

On remarque que les deux voies de synthèses conduisent à des morphologies très différentes. Les clichés associés aux matrices élaborées par voie solide (Figures II-34.b et II-34.b') montrent des agrégats très hétérogènes en taille et en forme.



**Figure II-34:** Clichés MEB des matrices  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  élaborées par le procédé sol-gel (a, a') et la voie solide (b, b') calcinées à 450°C et 600°C.

## II. 2. 7- *Granulométrie laser*

La granulométrie laser est actuellement la méthode la plus efficace pour déterminer la répartition granulométrique dans une plage de mesure étendue (de 10 nanomètres à plusieurs millimètres) dans la recherche et l'industrie. Les échantillons de substances solides sont dispersés soit par voie sèche par un jet d'air (sous forme de poudre) ou par voie humide dans un liquide (suspension).

Nous avons utilisé un granulomètre laser MASTERSIZER S de chez Malvern qui permet de travailler sur une gamme allant de 0,5 à 900 microns. Les poudres étudiées, ont été dispersées grâce à un échantillonneur voie sèche selon la procédure décrite.

Le chargeur de poudres sèches Scirocco M, avec son contrôle précis du dosage et de la pression de dispersion, précis jusqu'à 0,02 bar (0,002MPa), garantit la reproductibilité de la dispersion de l'échantillon et de la mesure.

Le flux contrôlé des particules utilise une trémie vibrante à alimentation variable. La dispersion est réalisée par l'accélération des particules dans un courant d'air comprimé, ainsi que par des collisions entre particules et avec les parois. Le contrôle de la pression d'air est réalisé sur une gamme allant de 0 à 4 bars, avec une précision de  $\pm 0,02\text{bar}$ .

Les mesures ont été effectuées sur les matrices  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  synthétisées par voie solide et par le procédé sol-gel et traitées à  $450^\circ\text{C}$ . Les valeurs caractéristiques enregistrées sont reportées dans le tableau II-12 ci-dessous:

**Tableau II-12:** Caractéristiques granulométriques des matrices  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  élaborées par les deux protocoles de synthèse.

		<b>D [4 ; 3] (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Span</b>
<b><math>\text{GdP}_5\text{O}_{14}</math></b>	<b>VS</b>	217	2,6
	<b>SG</b>	21	1,5
<b><math>\text{YP}_5\text{O}_{14}</math></b>	<b>VS</b>	140	3,8
	<b>SG</b>	29	1,8

D [4 ; 3] est le diamètre moyen des particules en microns (diamètre moyen (volume)). Le « Span » est la largeur de la distribution (plus cette valeur est faible, plus la distribution est étroite). Il est calculé comme suit:

$$\text{Span} = D(v; 0,9) - D(v; 0,1) / D(v; 0,5)$$

avec  $D(v; 0,1)$  = taille de particule pour laquelle 10% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension.  $D(v; 0,5)$  = taille de particule pour laquelle 50% de l'échantillon a une taille inférieure et 50% de l'échantillon a une taille supérieure C'est le diamètre médian.  $D(v; 0,9)$  = taille de particule pour laquelle 90% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension.

On remarque que les matrices élaborées par voie sol-gel se composent de particules ou d'agrégats de particules de tailles bien inférieures à ceux constituant les matrices synthétisées par voie solide. En effet, pour la matrice à base d'yttrium la taille des agrégats de particules est environ 10 fois plus petite pour la voie sol-gel que pour la voie solide.

Concernant les phases au gadolinium, la différence de taille entre les deux modes de synthèse bien que moins importante reste significative (5 fois plus faible pour la voie sol-gel).

Les matrices élaborées par voie sol-gel se caractérisent également par une largeur de distribution pratiquement deux fois plus étroite (span proche de 3 pour la VS et de 1,5 pour le SG). Il apparaît clairement au vu de ces résultats que la voie sol gel conduit à des poudres offrant une plus grande homogénéité de taille de grains ou d'agrégats constitutifs du matériau final. Ces résultats corroborent parfaitement les observations faites sur ces matrices par microscopie électronique à balayage.

### III- Discussion

Dans ce qui précède, nous avons montré que les ultraphosphates  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  non dopés et dopés par les ions  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  pouvaient être préparés par voie sol-gel via des alcoxydes simples. Ces matrices ont également été synthétisées par une voie classique de céramisation. Celle-ci nous a permis de mettre en avant les avantages offerts par le procédé sol-gel.

Nous avons souligné dans ce chapitre l'importance du contrôle et de la maîtrise des paramètres de synthèse sur la pureté et la morphologie du matériau final.

Ainsi nous avons montré que l'obtention de matériaux purs, par les deux protocoles mis en œuvre, nécessite de jouer sur plusieurs paramètres de synthèse dont les plus significatifs sont mentionnés ci-dessous:

- Diminution de la réactivité de l'alcoxyde de terre rare, par ajout d'un agent chélatant, l'acétylacétone,
- Excès de pentoxyde de phosphore (l'excès de précurseur phosphaté est aussi nécessaire par la voie solide classique),
- Elimination de  $\text{KCl}$  formé en cours de réaction, avant l'introduction du précurseur phosphoré (cas de la matrice  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ ).

L'étude des diffractogrammes X a montré que les domaines de stabilité varient en fonction du mode de synthèse et de la nature du cation trivalent, gadolinium, lanthane ou yttrium:

- $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ : voie solide (450 - 700°C) - voie sol-gel (350 - 600°C).
- $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ : voie solide (450 - 700°C) - voie sol-gel (350 - 700°C).
- $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ : voie solide (350 - 800°C) - voie sol-gel (350 - 600°C).

Hormis dans le cas de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ , les ultraphosphates sont obtenus dès 350°C par procédé sol-gel, alors qu'une température de 450°C est nécessaire en voie solide.

Cependant, alors que l'analyse des spectres IR/ATR enregistrés pour les matrices synthétisées par voie sol-gel laissait supposer que les résidus organiques étaient éliminés dès 350°C, la spectroscopie Raman a montré qu'un traitement thermique des poudres à 450°C était nécessaire au départ du carbone pyrolytique. Ce dernier résulte très probablement de la décomposition thermique des composants organiques utilisés lors de la synthèse. Dans ce cas, le domaine d'existence des ultraphosphates exempts de carbone est réduit d'autant.

L'étude de la morphologie des poudres par microscopie électronique à balayage a révélé, pour des traitements thermiques identiques, une plus grande homogénéité des poudres d'ultraphosphates synthétisées par voie sol-gel comparativement aux échantillons préparés par voie solide. La granulométrie laser a confirmé ce résultat avec une distribution de taille de particules (agrégats de particules) deux fois plus faible pour la voie sol-gel et des grains de taille nettement plus petite.

Les caractérisations entreprises sur les poudres d'ultraphosphates ont permis de cibler avec précision les températures de traitement à adopter afin d'obtenir des composés de bonne qualité, exempts d'impuretés. Ainsi, les études optiques qui seront présentées dans le chapitre suivant concerneront les matrices  $(\text{Gd}$  ou  $\text{La})\text{P}_5\text{O}_{14}$  dopées  $\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Tb}^{3+}$ , et ayant subi un traitement thermique de 30 heures à 450°C pour les deux protocoles de synthèse et les matrices  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ :  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  traitées à 450°C pendant 48 heures.

---

***Etude optique des  
ultraphosphates  
 $\text{LnP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$   
(Ln = La, Gd et Y)***

---



## **Table des matières**

<b>I-Travaux antérieurs.....</b>	<b>156</b>
<b>I. 1- Propriétés de luminescence des ultraphosphates.....</b>	<b>157</b>
I. 1. 1- Luminescence des ions de terres rares.....	157
I. 1. 2- Transfert d'énergie entre les ions de terres rares .....	161
<b>I. 2- Choix des ions de terres rares.....</b>	<b>168</b>
I. 2. 1- Intérêts particuliers de l'ion $\text{Eu}^{3+}$ .....	168
I. 2. 2- Intérêts particuliers de l'ion $\text{Tb}^{3+}$ .....	168
I. 2. 3- Intérêts particuliers de l'ion $\text{Gd}^{3+}$ .....	168
<b>II- Matrices dopées à l'euporium trivalent .....</b>	<b>170</b>
<b>II-1- Propriétés optiques de <math>\text{GdP}_5\text{O}_{14}:\text{Eu}^{3+}</math> .....</b>	<b>170</b>
II. 1. 1- Etude dans l'ultraviolet et le visible .....	170
II. 1. 2- Etude dans l'ultraviolet de vide (VUV).....	178
<b>II. 2 - Propriétés optiques de <math>\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Eu}^{3+}</math> .....</b>	<b>185</b>
II. 2. 1- Emission de la fluorescence .....	185
II. 2. 2- Excitation de la fluorescence.....	188
II. 2. 3- Déclins de la fluorescence .....	190
II. 2. 4- Effet de la concentration en ion $\text{Eu}^{3+}$ et de la température de synthèse sur les propriétés optiques des matériaux $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Eu}^{3+}$ .....	191
<b>II. 3- Propriétés optiques de <math>\text{YP}_5\text{O}_{14}:\text{Eu}^{3+}</math> .....</b>	<b>197</b>
II. 3. 1- Emission et excitation de la fluorescence.....	197
II. 3. 2- Etude dans le domaine VUV .....	210
<b>III- Matrices dopées au terbium trivalent.....</b>	<b>211</b>
<b>III. 1- Luminescence de l'ion <math>\text{Tb}^{3+}</math> dans les matrices <math>(\text{Gd/La})\text{P}_5\text{O}_{14}</math>.....</b>	<b>212</b>
III. 1. 1- Excitation de la fluorescence.....	212
III. 1. 2- Emission de la fluorescence .....	214
III. 1. 3- Déclins de la fluorescence.....	220
<b>III. 2- Luminescence de l'ion <math>\text{Tb}^{3+}</math> dans la matrice <math>\text{YP}_5\text{O}_{14}</math>.....</b>	<b>221</b>
III. 2. 1- Excitation de la fluorescence.....	221
III. 2. 2- Emission de la fluorescence .....	222
III. 2. 3- Déclin de la fluorescence .....	224
<b>VI- Discussion .....</b>	<b>225</b>





Comme nous l'avons vu précédemment, un des objectifs de ce travail de thèse était d'élaborer des luminophores susceptibles d'être utilisés dans une nouvelle génération de lampes propres et, plus généralement, fonctionnant sous une excitation plasma Néon-Xénon correspondant à une énergie située dans le domaine de l'ultraviolet du vide.

Dans le présent chapitre, nous nous sommes donc attachés à étudier les propriétés optiques des ions  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  introduits dans les différentes matrices  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ , synthétisées grâce au procédé sol-gel et/ou par voie solide classique. Les caractérisations structurales et morphologiques ont été présentées dans les chapitres I et II. Nous avons notamment montré (voir chapitre I) que la matrice  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  présentait un polymorphisme, les deux types structuraux étant monoclinique (forme II, de groupe d'espace  $C2/c$ ) et orthorhombique (forme III, de groupe d'espace  $\text{Pnma}$ ). Plus particulièrement dans la forme monoclinique, l'ion trivalent était localisé dans deux sites de symétrie  $C_2$ .

La fluorescence de l'ion europium trivalent dans ce type d'ultraphosphates a été plus particulièrement étudiée afin de comparer les performances, en terme de rendement lumineux, de ces matrices élaborées par voie solide et par le procédé sol-gel. L'ion  $\text{Eu}^{3+}$  a également permis, de par ses propriétés de sonde structurale, de relier les résultats de cette étude optique aux données cristallographiques.

De plus, pour mettre en évidence l'intérêt d'une excitation VUV pour ces ultraphosphates de terres rares, nous présentons ci-après l'étude des propriétés de luminescence de  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ :  $\text{Eu}$  et  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ :  $\text{Eu}$ , élaborés par l'un et/ou l'autre de deux protocoles de synthèse, sous une telle excitation. L'efficacité du transfert d'énergie des ions  $\text{Gd}^{3+}$  vers les ions  $\text{Eu}^{3+}$  dans les composés  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ :  $\text{Eu}$  sera également discutée.

Ces investigations spectroscopiques, conduites sur des matériaux de structures différentes, permettront également de mettre en avant le lien entre l'aspect cristallographique et les propriétés optiques du composé étudié. Cela permettra d'orienter nos futures recherches vers les matériaux les plus performants pour les applications souhaitées en éclairage et visualisation.

## I- Travaux antérieurs

Les phosphates de terres rares ont des applications importantes et diverses dans le domaine des matériaux lasers. Après plusieurs tentatives de recherche de nouveaux matériaux lasers à base de néodyme dans les années 1970, l'effet laser a été mis en évidence dans l'ultraphosphate  $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ <sup>1</sup>. Ce composé stœchiométrique qui présente un seuil de pompage faible et un gain particulièrement élevé entre dans la réalisation de lasers miniaturisés pour l'optoélectronique. Dans le même ordre d'idée, le phosphate laser à base de praséodyme  $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ <sup>2</sup> a été étudié pour les lasers à sécurité oculaire qui trouvent une application dans la télémétrie militaire ou civile notamment.

L'intérêt de ce type de matériaux réside dans le fait que les ions de terres rares se trouvent relativement éloignés les uns des autres puisqu'ils sont séparés par de gros anions. L'isolement des polyèdres  $\text{LnO}_n$  ( $n = 6$  ou  $8$  selon le composé) conduit ainsi à des distances minimales terre rare-terre rare relativement importantes comme  $5,194 \text{ \AA}$  dans  $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ <sup>3</sup> et  $5,686 \text{ \AA}$  dans  $\text{YbP}_5\text{O}_{14}$ <sup>4</sup>. Ceci se traduit par une quasi-absence d'interaction entre les ions actifs qui aurait pu le cas échéant conduire à une extinction de fluorescence par effet de concentration. On peut ainsi augmenter la concentration en ions actifs permettant l'optimisation de l'intensité de fluorescence sans craindre des effets contraires, et même aller jusqu'à obtenir des matériaux concentrés avec des caractéristiques de luminescence optimales. On peut ainsi fabriquer des cristaux de petite dimension dont les caractéristiques lasers sont identiques sinon supérieures à celle du YAG: Nd par exemple, matériau pour lequel il existe une très forte extinction par concentration. Par ailleurs, F. Auzel a clairement défini le rôle du champ cristallin sur le site cristallographique de  $\text{Nd}^{3+}$  afin de prédire le comportement du matériau concernant l'auto-extinction<sup>5</sup>.

Une autre application concerne les matériaux scintillateurs qui sont utilisés pour la détection des particules "hautes" énergies en les convertissant en lumière ultraviolette, visible ou infrarouge dont les longueurs d'ondes correspondent aux domaines de sensibilité des différents photodétecteurs (photomultiplicateur, photodiode, film photographique,

---

<sup>1</sup> H.G. Danielmeyer, H.P. Weber, J. Quant. Elect., **QE-8 (10)** (1972) 805.

<sup>2</sup> M. Symanski, J. Karolczak, F. Kaczmarek, Appl. Phys., **19** (1979) 345.

<sup>3</sup> H.Y.P. Hong, Acta Cryst., **B30** (1974) 468.

<sup>4</sup> H.Y.P. Hong, J.W. Pierce, Mat. Res. Bull., **9** (1974) 179.

<sup>5</sup> F. Auzel, Mat. Res. Bull., **14** (1979) 233.

caméra CCD, silicium amorphe...). La découverte du premier scintillateur ultrarapide à base de phosphate, l'ultraphosphate de cérium  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$ <sup>6</sup>, dont l'émission  $5d \rightarrow 4f$  de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  se situe dans l'ultraviolet avec une durée de vie de l'ordre de 12 ns, a ouvert la voie pour l'étude des matériaux scintillateurs rapides pour lesquels les rendements optiques sont supérieurs à celui de  $\text{BiGe}_5\text{O}_{12}$  (matériau référence pour les scintillateurs).

## **I. 1- Propriétés de luminescence des ultraphosphates**

Comparativement aux études optiques menées sur d'autres phosphates à anions condensés, comme les cyclophosphates et les polyphosphates par exemple, les propriétés de spectroscopie des ultraphosphates ont été peu étudiées. Nous reportons ci-après quelques travaux présentés dans la littérature concernant les ultraphosphates de terres rares.

### **I. 1. 1- Luminescence des ions de terres rares**

#### **I. 1. 1. 1- *Luminescence de l'ion $\text{Eu}^{3+}$***

La luminescence de l'ion europium trivalent introduit dans des matrices ultraphosphates a été étudiée par quelques auteurs<sup>7,8,9</sup>. La spectroscopie de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  suscite un intérêt tout particulier. En effet, la sensibilité extrême de la fluorescence de l'euporium trivalent à l'environnement cristallin permet d'utiliser cet activateur comme sonde ponctuelle dans de nombreux matériaux et plus spécialement dans ceux qui contiennent des cations de terres rares dont les rayons ioniques sont voisins de celui de  $\text{Eu}^{3+}$ .

L'utilisation d'une sonde ponctuelle en luminescence permet d'atteindre la symétrie d'un site cristallographique donné et constitue en ce sens une méthode d'analyse structurale qui dans beaucoup de cas s'avère être plus fine que la méthode d'analyse classique par enregistrement de clichés de rayons X. Elle permet bien évidemment de confirmer la symétrie, mais elle peut aussi mettre en évidence les processus physico-chimiques qui se produisent dans différentes structures.

---

<sup>6</sup> D. Bimberg, D.J. Robbins, D.R. Wright, J.P. Jeser, Appl. Phys. Lett., **27** (1975) 67.

<sup>7</sup> Y. Yu, M. Li, S. Zhang, J. Lumin., **40-41** (1988) 895-896.

<sup>8</sup> D.C. Tuan, R. Olazcuaga, F. Guillen, A. Garcia, B. Moine, C. Fouassier, J. Phys. IV France, **123** (2005) 259-263.

<sup>9</sup> C. Shi, J. Shi, J. Deng, Z. Han, Y. Zhou, G. Zhang, J. Elec. Spec. Relat. Phenom., **79** (1996) 121-124.

L'ion  $\text{Eu}^{3+}$  en particulier, dont la fluorescence présente des spectres de raies fines, est un élément de choix. On peut généralement dénombrer sans ambiguïté les raies de fluorescence et à partir de là, déterminer la nature du ou des sites occupés par l'ion dopant.

Yu *et al.*<sup>7</sup> ont étudié la luminescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans le cristal  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  à 300 K. Le spectre d'émission dans cette matrice est constitué de nombreux pics attribués aux transitions  $4f \rightarrow 4f$  internes de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Les différentes transitions sont observées à 576 nm, 587-594 nm, 610,5-620 nm, 642-651 nm et 687-697,5 nm, correspondant respectivement aux transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  et  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . L'émission associée à la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  est la plus intense. Ces auteurs ont également montré que l'intensité des émissions de fluorescence pour les cristaux  $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  ( $x = 0,2; 0,4$  et  $0,8$ ) augmente légèrement avec la concentration en europium. Un transfert d'énergie non radiatif est aussi mis en évidence entre  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$ .

Par la suite, D.C. Tuan *et al.*<sup>8</sup> ont étudié les caractéristiques de la luminescence de l'euporium trivalent en corrélation avec les données structurales dans des phosphates d'yttrium et de gadolinium, en vue d'application dans le domaine de la visualisation. Dans la perspective d'une utilisation comme luminophores sous excitation VUV, les auteurs se sont plus particulièrement intéressés à l'excitation par l'intermédiaire de la bande de transfert de charge  $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$  (BTC), conduisant à l'émission unique du niveau  $^5\text{D}_0$ . Ils ont mis en évidence l'influence de la composition et des caractéristiques structurales de ces phosphates sur la position de la BTC et les conséquences sur les répartitions spectrales, les caractéristiques temporelles et les rendements de luminescence. Notamment pour les ultraphosphates  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  dopés  $\text{Eu}^{3+}$ , la BTC est située vers  $50000 \text{ cm}^{-1}$ , valeur très élevée et intéressante pour une excitation VUV. Les rapports d'intensité  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  sont de l'ordre de 1 dans ces matériaux, ce qui conduit à une luminescence rouge-orangée et à des coordonnées trichromatiques moins bonnes que celles des matériaux utilisés en VUV,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3$  dopés  $\text{Eu}^{3+}$ .

A noter qu'une étude complète du cristal  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$  (forme I) a été menée par C. Brecher<sup>10</sup>. A l'aide de spectres d'émission polarisée et d'absorption, cet auteur a calculé les niveaux d'énergie des multiplets  $^7\text{F}$ , valeurs confirmées par des calculs de champ cristallin. L'ion  $\text{Eu}^{3+}$  est ainsi bien localisé en symétrie  $\text{C}_1$ , celle-ci dérivant d'une faible distorsion de la symétrie  $\text{C}_{2v}$ . Remarquons que la transition d'émission  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  est la

<sup>10</sup> C. Brecher, J. Chem. Phys., **61**(6) (1974) 2297-2315.

plus intense, ce qui a aussi été observé par Tuan *et al.*<sup>8</sup>. De plus, des émissions issues du niveau  $^5\text{D}_1$  ont été identifiées avec une intensité extrêmement faible et des durées de vie de l'ordre de quelques microsecondes.

### **I. 1. 1. 2- Luminescence de l'ion $\text{Tb}^{3+}$**

Shi *et al.*<sup>9</sup> ont réalisé une étude sur la luminescence de la phase dopée  $\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  ( $x = 0,02$ ) de structure monoclinique sous excitation UV et VUV avec l'objectif de mettre en avant de nouveaux luminophores pour les applications dans le domaine du VUV comme les écrans plats à décharge plasma. Les transitions d'émission  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  sont observées dans la gamme 400-650 nm sous excitation à 254 nm, la transition la plus intense étant située à 549 nm (transition  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ). Les spectres d'excitation montrent la présence de pics situés à 362, 254 et 213 nm, dus respectivement à des transitions  $4\text{f}^8 \rightarrow 4\text{f}^8$  (pour les deux premiers) et  $4\text{f}^8 \rightarrow 4\text{f}^75\text{d}$ . Dans la gamme VUV, les bandes d'excitation centrées à 112 et 74 nm ont été attribuées par les auteurs respectivement à des transitions d'absorption  $4\text{f} \rightarrow 6\text{s}$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  et à l'absorption intrinsèque de la matrice hôte  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ . Dans cette zone de longueurs d'onde, les attributions fines des bandes d'absorption ne sont pas simples à cause de la superposition des bandes liées à la matrice et de celles correspondant aux niveaux d'énergie élevés de l'ion actif. Cependant les bandes d'excitation les plus intenses correspondent aux transitions intra-configuration  $4\text{f}^8 \rightarrow 4\text{f}^8$ , tout au moins pour cette formulation  $\text{Y}_{0,98}\text{Tb}_{0,02}\text{P}_5\text{O}_{14}$ , ce qui indique que ce matériau n'est pas convenable pour une excitation VUV.

### **I. 1. 1. 3- Luminescence de l'ion $\text{Pr}^{3+}$**

Szymanski<sup>11</sup> a effectué une étude spectroscopique des ultraphosphates d'yttrium  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  et de lanthane  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  dopés par le praséodyme trivalent  $\text{Pr}^{3+}$ , dans le but d'étudier les propriétés laser de ces matrices. Les spectres d'émission et d'excitation des matrices  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  ( $0,1 < x < 1$ ) et  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  ( $x = 0,5$  et  $0,75$ ) ont été enregistrés à 300 et 77 K. Les résultats de déclin et de rendement quantique de fluorescence ont également été discutés. A température ambiante, l'émission de fluorescence provient

---

<sup>11</sup> M. Szymanski, J. Lumin., **28** (1983) 87-110.

essentiellement des niveaux  $^3\text{P}_0$  et  $^1\text{D}_2$  et dépend des valeurs de  $x$ . L'auteur a montré que, pour les concentrations élevées en  $\text{Pr}^{3+}$ , une émission laser est possible pour 3 raies de forte intensité, correspondant aux transitions suivantes :  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$  et  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ , situées respectivement vers 717, 637 et 551 nm. Par contre, pour les matériaux faiblement dopés en ions actifs, les transitions les plus importantes sont issues du niveau  $^1\text{D}_2$ , avec des durées de vie de fluorescence beaucoup plus longues que pour les transitions issues de  $^3\text{P}_0$ . Les valeurs caractéristiques pour le niveau  $^3\text{P}_0$ , autour de la centaine de microsecondes, dépendent très peu de la concentration en ions actifs, démontrant l'influence plus marquée des phonons de haute énergie pour expliciter les mécanismes de désexcitation non radiative à partir de ce niveau. Quoiqu'il en soit, l'effet laser lié à l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  est moins performant que celui de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ .

#### I. 1. 1. 4- *Luminescence de l'ion $\text{Nd}^{3+}$*

La luminescence de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  a été étudiée dans les ultraphosphates  $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  ( $x = 0,25$ ) par Singh *et al.*<sup>12</sup> La durée de vie de fluorescence de l'état  $^4\text{F}_{3/2}$ , de l'ordre de 60  $\mu\text{s}$ , ne change quasiment pas lorsque la température est abaissée de 300 à 77 K. Ainsi, pour des échantillons concentrés, l'extinction de fluorescence issue du niveau  $^4\text{F}_{3/2}$  intervient suite à un mécanisme de relaxation croisée via les niveaux  $^4\text{I}_{13/2}$  et  $^4\text{I}_{15/2}$ . L'intérêt de ces matériaux pour une émission laser n'est cependant pas évident, d'après ces auteurs, car, malgré les concentrations élevées en ions actifs qu'il est possible d'atteindre, la section efficace d'émission stimulée de la raie la plus intense (1,051  $\mu\text{m}$ ) est la moitié de celle du YAG : Nd, à cause de pertes résonantes. De plus les seuils de pompage sont plus importants pour les ultraphosphates, conduisant les auteurs à considérer que ces matériaux ne proposent pas d'avantages par rapport au YAG: Nd.

Broer *et al.*<sup>13</sup> ont repris l'étude des propriétés de luminescence de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  dans une série d'ultraphosphates  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  ( $x = 0,2 ; 0,75$  et 1) dans le but de compléter les études spectroscopiques à très basse température (4,5-20 K). En dessous de 20 K, l'émission issue du niveau  $^4\text{F}_{3/2}$  présente un déclin purement exponentiel, même aux teneurs élevées en ions actifs. De plus l'extinction par concentration dépend linéairement de la concentration en ions  $\text{Nd}^{3+}$ . En absence de diffusion rapide entre les ions, un modèle

---

<sup>12</sup> S. Singh, D.C. Miller, J.R. Potopowicz, L.K. Shick, J. Appl. Phys., **46** (1975) 1191-1196.

<sup>13</sup> M.M. Broer, D.L. Huber, W.M. Yen, W.K. Zwickler, Phys. Rev., **B29** (1984) 2382-2389.

de Inokuti et Hirayama permet d'expliquer ces phénomènes. A 20 K par contre, un transfert d'énergie entre ions Nd assisté par phonons a été mis en évidence.

#### **I. 1. 1. 5- Luminescence de l'ion $\text{Ho}^{3+}$**

L'étude des propriétés de luminescence de l'ion  $\text{Ho}^{3+}$  dans l'ultraphosphate de lanthane  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Ho}^{3+}$  a été réalisé par Szafranski *et al.*<sup>14</sup>. Les spectres d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Ho}^{3+}$  effectués à 300 et 77 K sont caractérisés par deux bandes intenses centrés à 15400 (650 nm) et 10400  $\text{cm}^{-1}$  (960 nm) correspondant respectivement aux transitions  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$  et  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_7$ . La durée de vie du niveau  $^5\text{F}_5$  diminue très peu lorsque la température augmente, de 12  $\mu\text{s}$  à 77 K à 8  $\mu\text{s}$  à 300 K. Cette observation prouve, comme cela a été vu dans les échantillons au néodyme, la quasi-absence d'interventions de phonons dans les processus de désexcitation non radiative.

#### **I. 1. 1. 6- Luminescence de l'ion $\text{Tm}^{3+}$**

Les travaux de Chen *et al.*<sup>15</sup> sont relatifs à l'étude de la luminescence de l'ion  $\text{Tm}^{3+}$  dans la phase concentrée  $\text{TmP}_5\text{O}_{14}$ . Ces auteurs reportent un phénomène d'up-conversion conduisant à une fluorescence dans l'UV ( $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$ , 347 nm ;  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ , 360 nm), et le bleu ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ , 450 nm). L'émission provenant du niveau  $^1\text{D}_2$  est la plus intense, sa durée de vie étant de l'ordre de 120 ns. Le mécanisme implique une absorption de deux photons « rouges » pour un ion donné et un transfert d'énergie coopératif entre deux ions.

### **I. 1. 2- Transfert d'énergie entre les ions terres rares**

#### **I. 1. 2. 1- Transfert d'énergie $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$**

De nombreuses investigations<sup>16,17,18,19</sup> ont été consacrées au mécanisme de transfert d'énergie  $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  dans les matrices de type  $\text{Tb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ . A basse température, deux

---

<sup>14</sup> C. Szafranski, W. Strek, B. Jezowska-Trzebiatowska, J. Lumin., **31-32** (1984) 232-235.

<sup>15</sup> X.B. Chen, G. Y. Zhang, Y.H. Mao, Y.B. Hou, Y. Feng, Z. Hao, J. Lumin., **69** (1996) 151-160.

<sup>16</sup> B. Blanzat, J.P. Denis, J. Lories, Proc. Tenth Rare Earth Research Conf., **2** (1973) 1170.

<sup>17</sup> T.K. Anh, N.G. Hang, N.H. Chi, N.M. Son, Phys. Status Solidi (a), **84** (1984) K159.

<sup>18</sup> I. Laulicht, S. Meirman, B. Ehrenberg., J. Lumin., **31-32** (1984) 814.

<sup>19</sup> I. Laulicht, S. Meirman, J. Lumin., **34** (1986) 287-293.



processus de transfert non radiatif assistés de phonons peuvent être pris en compte à partir du niveau  $^5\text{D}_4$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$ :

- processus 1:  $^5\text{D}_4 (\text{Tb}^{3+}) + ^7\text{F}_0 (\text{Eu}^{3+}) + \Delta E_{\text{ph}} \rightarrow ^7\text{F}_4 (\text{Tb}^{3+}) + ^5\text{D}_0 (\text{Eu}^{3+})$   
(avec  $\Delta E_{\text{ph}} \approx 20\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ )
- processus 2:  $^5\text{D}_4 (\text{Tb}^{3+}) + ^7\text{F}_0 (\text{Eu}^{3+}) \rightarrow ^7\text{F}_6 (\text{Tb}^{3+}) + ^5\text{D}_1 (\text{Eu}^{3+}) + \Delta E_{\text{ph}}$   
(avec  $\Delta E_{\text{ph}} \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ )

Le processus 1 nécessite l'absorption de phonons de basse énergie, induisant un transfert rapide. Le processus 2 implique une transition d'absorption  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$  de  $\text{Eu}^{3+}$ , qui a une force d'oscillateur importante, mais suppose une émission d'énergie de phonons, ce qui est un avantage à basse température. Blanzat *et al.*<sup>16</sup>, Anh *et al.*<sup>17</sup> et Laulicht *et al.*<sup>18</sup> n'ont pas observé d'émission issue du niveau  $^5\text{D}_1$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  après transfert depuis le niveau  $^5\text{D}_4$  de  $\text{Tb}^{3+}$ . Cependant Laulicht *et al.* favorisent le processus 1 à basse température tandis que Anh *et al.* favorisent le processus 2. Dans un travail ultérieur, Laulicht *et al.*<sup>18</sup> confirment l'intervention du niveau  $^5\text{D}_1$  dans le mécanisme de transfert  $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  à basse température (émission de  $^5\text{D}_1$  observée dans  $\text{Tb}_{0.66}\text{Eu}_{0.33}\text{P}_5\text{O}_{14}$ ). Par ailleurs, le temps de vie du niveau  $^5\text{D}_1$  est nettement rallongé (2,3 ms au lieu que quelques microsecondes sous excitation dans le niveau  $^5\text{D}_2$  de  $\text{Eu}^{3+}$ ) lorsque l'ion accepteur est alimenté par le donneur  $\text{Tb}^{3+}$ , nouvelle preuve de l'intervention du niveau  $^5\text{D}_1$  dans le transfert. Ensuite, l'extinction du niveau  $^5\text{D}_1$  est en partie due à des mécanismes de relaxation croisée concurrents alimentant le niveau  $^5\text{D}_0$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  et impliquant, soit des niveaux fondamentaux de  $\text{Eu}^{3+}$  lui-même, soit des niveaux fondamentaux de  $\text{Tb}^{3+}$ . A noter que, à basse température, le profil de déclin du niveau  $^5\text{D}_4$  de Tb est exponentiel. A température ambiante, le processus de transfert  $\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$  implique le niveau  $^7\text{F}_1$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , peuplé à cette température, le profil de déclin du niveau  $^5\text{D}_4$  de  $\text{Tb}^{3+}$  devenant non-exponentiel.

### I. 1. 2.- Transfert d'énergie $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ et $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$

Yaqin *et al.*<sup>20</sup> ont étudié de manière succincte les propriétés optiques de cristaux de  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  dopés simultanément ou séparément en ions  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$ , préparés par voie hydrothermale. Ils ont mis en évidence des transferts d'énergie non radiatifs  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  en fonction de la concentration en ions dopants, par le biais de spectres

---

<sup>20</sup> Y. Yu, Y. Liu, M. Song, J. Alloys Compds., **202** (1993) 47-50.

d'excitation et d'émission des fluorescences et par les modifications d'intensité d'émission des ions donneurs et accepteurs. Le transfert  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  est probablement assisté de phonons.

### **I. 1. 2. 3- Transfert d'énergie $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$**

Zhang *et al.*<sup>21</sup> ont démontré, par le biais d'un transfert d'énergie  $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ , le rôle du thulium trivalent  $\text{Tm}^{3+}$  dans l'extinction de la fluorescence bleue issue du niveau  $^5\text{D}_3$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$ , dans les composés  $\text{Tb}_x\text{Tm}_y\text{Y}_{1-x-y}\text{P}_5\text{O}_{14}$  ( $x = 0,1$  et  $y = 0; 0,01; 0,05; 0,1$ ). Les fluorescences  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  sont émises à basse concentration de cet ion et dénaturent l'émission verte caractéristique. Le quenching de l'émission provenant du niveau  $^5\text{D}_3$  de  $\text{Tb}^{3+}$  est ainsi assuré grâce à un mécanisme de relaxation croisée impliquant les paires  $^5\text{D}_3 - ^5\text{D}_4$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  et  $^3\text{F}_4 - ^3\text{H}_6$  de l'ion  $\text{Tm}^{3+}$ . Les émissions caractéristiques provenant des niveaux  $^1\text{I}_6$  (UV) et  $^1\text{D}_2$  (UV et bleu) de l'ion  $\text{Tm}^{3+}$  sont observées, l'émission bleue étant de faible intensité dans les matériaux étudiés. L'émission provenant du niveau  $^5\text{D}_4$  se trouve ainsi renforcée par ce mécanisme, conduisant probablement à de meilleures coordonnées trichromatiques (non déterminées par les auteurs).

### **I. 1. 2. 4- Transfert d'énergie $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$**

Brewer *et al.*<sup>22</sup> ont étudié le transfert d'énergie de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  vers l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  dans le cristal  $\text{Ce}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{P}_5\text{O}_{14}$ . Dans le composé pur  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$ , le déclin de fluorescence de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  est purement exponentiel avec une constante de temps de  $22 \pm 2$  ns. Dans le composé dopé  $\text{Ce}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{P}_5\text{O}_{14}$ , la durée de vie de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  n'est plus que de  $3,8 \pm 0,4$  ns, ce qui démontre l'efficacité du transfert d'énergie non radiatif  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ .

## **I. 2- Choix des ions de terres rares**

Un ion porté dans un état excité, sous l'effet d'un apport d'énergie extérieur réintègre son état fondamental avec le plus souvent émission de lumière. Dans le cas des ions de terres rares trivalents de structure électronique (coeur) $^{46}4f^n(5s^2, 5p^6)$ , la sous

---

<sup>21</sup> S. Zhang, Y. Bai, J. Lumin., **40-41** (1988) 655-656.

<sup>22</sup> R. M. Brewer, M. Nicol, J. Lumin., **21** (1980) 367-372.

couche interne non remplie  $4f^n$  est séparée de l'environnement de l'ion par les deux sous-couches saturées  $5s^2$  et  $5p^6$ . Les interactions entre les fonctions d'onde de ces électrons et celles du cortège électronique des ions voisins dans un édifice cristallin sont alors faibles. Or, ce sont ces électrons  $4f$  qui jouent un rôle primordial dans les propriétés spectroscopiques de ces éléments dits de « transition interne ». Ainsi, les spectres de luminescence se composent de raies très fines caractéristiques des transitions entre états électroniques purs.

### I. 2. 1- Intérêts particuliers de l'ion $\text{Eu}^{3+}$

Parmi les ions lanthanides, l'ion trivalent  $\text{Eu}^{3+}$  occupe une place privilégiée, d'une part par son aptitude à émettre une intense fluorescence rouge dont les applications sont largement connues dans les domaines de l'éclairage et de la visualisation mais également pour la scintillation et l'imagerie et d'autre part pour son extrême sensibilité au champ de ligands coordonnants permettant non seulement d'analyser une distribution ou une multiplicité des sites mais aussi de mettre en évidence une distorsion locale à l'origine d'un écart à la symétrie idéale du site cristallographique occupé par le centre émetteur.

L'interprétation complète des spectres optiques des ions lanthanides trivalents dans le cristal de  $\text{LaCl}_3$  menée par Carnall *et al.*<sup>23</sup> a permis d'indexer l'ensemble de leurs niveaux d'énergie et d'établir ainsi le diagramme énergétique associé à ces ions.

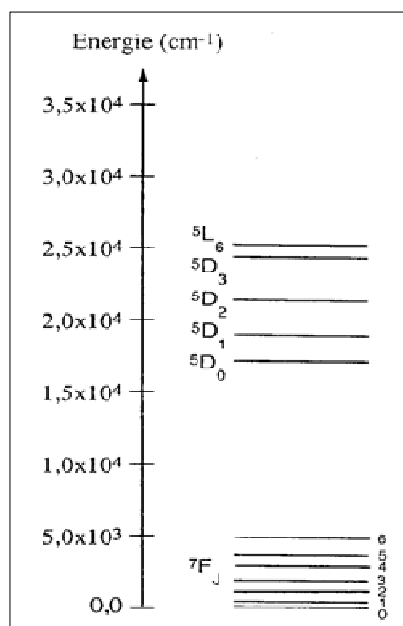
Le diagramme énergétique de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  est représenté sur la Figure III-1. Le terme fondamental est constitué de sept niveaux  $^7F_J$ ,  $J$  variant de 0 à 6, le niveau  $^7F_0$  étant le niveau le plus bas.

L'écart énergétique entre le premier état excité ( $^5D_0$ ) et le plus haut niveau de l'état fondamental ( $^7F_6$ ) étant élevé en comparaison avec leurs énergies de vibration, l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  possède un niveau émetteur d'une fluorescence intense. Notamment, la transition d'émission  $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$  située à environ 620 nm donne lieu à une intense fluorescence rouge.

En principe, les transitions à partir ou vers les niveaux  $4f$  sont possibles pour l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  et dépendent de la structure cristalline, en particulier de la symétrie du site occupé par  $\text{Eu}^{3+}$ . Par conséquent, avec un choix approprié de la matrice hôte, la couleur de l'émission peut être modulée sur un domaine restreint allant du vert au rouge.

---

<sup>23</sup> J.P. Hessler, W.T. Carnall, Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy, N.M. Edelstein Edition, ACS Symposium Series, 1980.



**Figure III-1:** Diagramme partiel des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans un cristal de  $\text{LaCl}_3$ .

Le Tableau III-1 présente la nature des principales transitions de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  et les couleurs associées. Les intensités relatives de ces transitions dépendent de la nature du site cristallographique de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Dans un site centro-symétrique les principales transitions observées sont de nature dipolaire magnétique, au contraire si le site est non centro-symétrique les transitions de nature dipolaire électrique sont généralement plus intenses. De plus, l'intensité de certaines raies d'émission est particulièrement sensible au champ de ligands. Ces transitions appelées hypersensibles donnent des informations importantes sur la complexation de l'ion ce qui est le cas de la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ .

**Tableau III-1:** Caractéristiques des principales transitions observées pour  $\text{Eu}^{3+}$

Transitions	Nature	$\Delta J$	Couleur	Symétrie du site
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$	Dipolaire Magnétique	1	Verte	Centro-symétrique
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	Dipolaire Magnétique	1	Orange	Centro-symétrique
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	Dipolaire Electrique	2	Rouge	Non Centro-symétrique
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	Dipolaire Electrique	4	Rouge- Proche IR	Non Centro-symétrique

La spectroscopie de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  suscite donc un intérêt tout particulier du fait de sa sensibilité extrême à l'environnement cristallin qui permet de l'utiliser comme sonde ponctuelle dans de nombreux matériaux et en particulier dans ceux qui contiennent des cations de terre rare dont les rayons ioniques sont voisins de celui de l' $\text{Eu}^{3+}$ .

L'utilisation d'une sonde ponctuelle en luminescence permet de déterminer la symétrie d'un site cristallographique donné et constitue en un sens une méthode d'analyse structurale plus fine que la diffraction de rayons X. En effet, elle permet non seulement de confirmer la symétrie locale mais elle peut aussi mettre en évidence une faible distorsion du site, indécidable par les méthodes radio-cristallographiques qui sont des méthodes globales caractéristiques de l'ordre moyen.

L'ion  $\text{Eu}^{3+}$  en particulier, dont la fluorescence présente des spectres de raies fines, est un élément de choix. Il permet généralement de dénombrer les raies sans ambiguïté et, à partir de là, de déterminer la nature du ou des sites occupés par l'ion dopant.

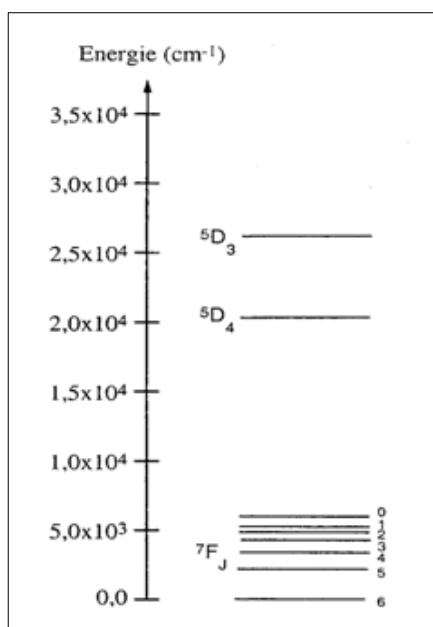
L'ion  $\text{Eu}^{3+}$  est d'autant plus intéressant en spectroscopie optique du fait de son niveau fondamental ( $^7\text{F}_0$ ). En effet, la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  (permise pour les groupes de symétrie  $\text{C}_s$ ,  $\text{C}_n$  et  $\text{C}_{nv}$ ) ne peut être décomposée par l'effet du champ cristallin, elle est donc unique quelle que soit la symétrie du site de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Ainsi, l'analyse détaillée de cette transition, en utilisant la spectroscopie de fluorescence induite par laser, permet de connaître le nombre de sites occupés par le centre émetteur dans le système étudié.

### **I. 2. 2- Principales caractéristiques de l'ion $\text{Tb}^{3+}$**

Les niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dans  $\text{LaCl}_3$  sont présentés Figure III-2. Les niveaux émetteurs sont  $^5\text{D}_3$  et  $^5\text{D}_4$ , situés respectivement à 26 000 et 20 500  $\text{cm}^{-1}$  environ. L'état fondamental est constitué de sept niveaux  $^7\text{F}_J$ , J variant de 0 à 6,  $^7\text{F}_6$  étant le niveau le plus bas.

Les niveaux d'énergie supérieurs au niveau  $^5\text{D}_3$ , non représentés sur la Figure III-2, sont relativement proches et un pompage optique dans ceux-ci est tel que le niveau  $^5\text{D}_3$  est rapidement peuplé par relaxation multiphonon (Figure III-3). Par un processus de relaxation croisée, quand la concentration le permet, ou par l'intervention de phonons, le niveau  $^5\text{D}_3$  alimente le niveau  $^5\text{D}_4$ . On observe ensuite les émissions  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ , la plus intense étant généralement la transition  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  (dipolaire magnétique). Sous certaines

conditions, cette radiation est susceptible d'être utilisée comme rayonnement laser<sup>24</sup>. Puisque l'écart énergétique entre les niveaux  $^7\text{F}_5$  et  $^7\text{F}_6$  de l'ordre de  $2000\text{ cm}^{-1}$  est relativement petit, le niveau laser final  $^7\text{F}_5$  est rapidement dépeuplé au profit du  $^7\text{F}_6$ .



**Figure III-2:** Diagramme partiel des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dans un cristal de  $\text{LaCl}_3$ .

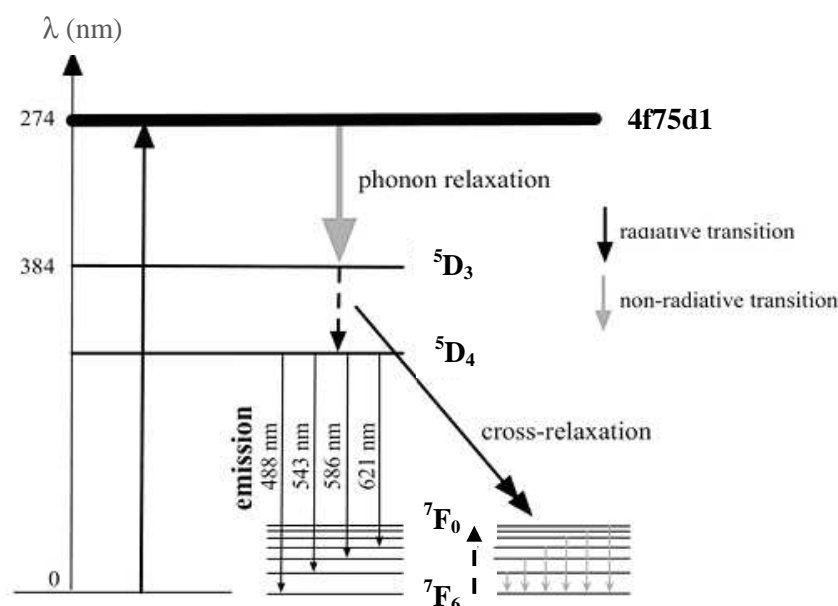
Des nombreuses études ont été consacrées à l'optimisation de la fluorescence verte de  $\text{Tb}^{3+}$  dans les perspectives d'application aux écrans fluorescents (télévision couleur,...) ou à l'éclairage voire même à la réalisation de matériaux pour les lasers à solides ou les fibres optiques.

Du point de vue fondamental, la présence d'un moment orbital non nul dans les états mis en jeu dans les transitions électroniques permet d'envisager la cohabitation des interactions multipolaires électriques et de l'échange dans les mécanismes de transfert de l'excitation optique. L'ion  $\text{Tb}^{3+}$  présente un bon exemple de cette compétition entre différents mécanismes. Ainsi l'excitation sélective par laser dans le multiplet  $^5\text{D}_4$  permet de montrer la prédominance de l'interaction d'échange dans le processus de diffusion de l'énergie d'excitation<sup>25</sup> alors que ce sont les interactions dipolaires ou multipolaires

<sup>24</sup> G.H. Dieke, Inter Sciences Publishers, N. Y., **143** (1968) 16.

<sup>25</sup> M.F. Joubert, Thèse de Doctorat d'Etat, Lyon (1986).

électriques qui sont à l'origine de la relaxation croisée  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$ ,  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1}$  lorsque l'excitation laser est centrée sur le niveau  $^5\text{D}_3$ .



**Figure III-3:** Représentation schématique des processus de luminescence et de relaxation croisée de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$ .

### I. 2. 3- Intérêts particuliers de l'ion $\text{Gd}^{3+}$

L'ion gadolinium  $\text{Gd}^{3+}$  est connu comme étant un sensibilisateur et un bon relais pour augmenter le rendement lumineux. Avec sa configuration électronique correspondant à la sous-couche f à moitié remplie ( $4f^7$ ), il occupe une position particulière dans le groupe des ions de terres rares<sup>23</sup>. Les termes de l'ion libre sont décomposés par le couplage spin-orbite en des multiplets caractérisés par un moment angulaire J. Bien que le couplage RUSSEL-SAUNDERS ( $\vec{L} \cdot \vec{S}$ ) ne soit plus strict, les premiers états ont bien un caractère  $^8\text{S}$  et  $^6\text{P}$ <sup>26</sup>.

Ainsi, au premier ordre, il n'y aura pas de décomposition du niveau fondamental  $^8\text{S}$  par l'action d'un champ cristallin. Des études de résonance paramagnétique électronique (RPE) des sels  $\text{LaCl}_3 : \text{Gd}^{3+}$ <sup>23</sup> et  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ont montré, néanmoins, que la levée de dégénérescence du terme fondamental s'étendait sur un domaine d'énergie de l'ordre de 0,1 à 0,3  $\text{cm}^{-1}$ . Dans les états  $^6\text{P}_J$ , J reste un bon nombre quantique<sup>27</sup> et la

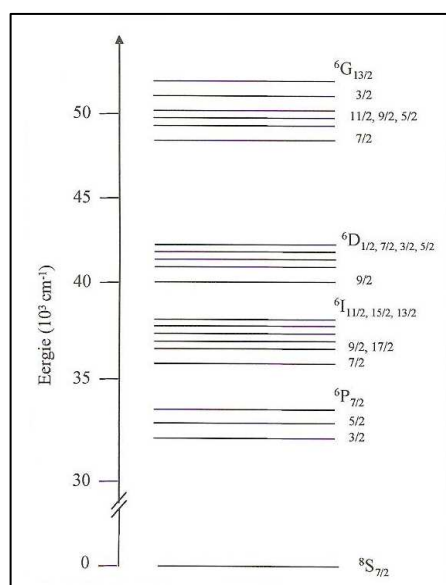
<sup>26</sup> B.G. Wybourne, Phys. Rev., **148** (1966) 317.

<sup>27</sup> R.L. Schwiesow, H.M Crosswhite, J. Opt. Soc. Am., **59** (1966) 592.

symétrie ponctuelle du site terre rare décompose les niveaux  $J$  en  $(2J+1)/2$  états doublement dégénérés (doublets de KRAMERS). Puisque la décomposition de l'état fondamental est très faible, l'observation de l'éclatement des niveaux excités sera directement lue sur les spectres d'absorption ou de fluorescence des matériaux dopés (ou concentrés) par les ions  $\text{Gd}^{3+}$ .

Les premiers niveaux émetteurs sont les niveaux  ${}^6\text{P}_{7/2}$  et  ${}^6\text{P}_{5/2}$  situés respectivement à environ  $32000$  et  $32800 \text{ cm}^{-1}$  et donnent lieu à des émissions dans l'ultraviolet. Dans certains matériaux<sup>28</sup>, des fluorescences très intenses, à des longueurs d'onde plus faibles, peuvent aussi être observées à partir des niveaux supérieurs  ${}^6\text{I}_{7/2}$ ,  ${}^6\text{D}_{9/2}$  et même  ${}^6\text{G}_{7/2}$  situés respectivement à  $36000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $39800 \text{ cm}^{-1}$  et  $49200 \text{ cm}^{-1}$  environ. Par contre, aucune transition d'absorption n'est observable dans le visible et l'infra-rouge.

Sur la figure III-4, nous avons représenté les niveaux d'énergie de l'ion libre  $\text{Gd}^{3+}$  selon DIEKE<sup>23</sup>.



**Figure III-4:** Diagramme partiel des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  dans un cristal de  $\text{LaCl}_3$ .

En outre l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  s'est avéré être très sensible à son environnement lorsqu'il est engagé dans des liaisons avec des ligands dans les solides. Ceci a été mis à profit pour résoudre des problèmes structuraux ou dénombrer des sites<sup>29,30</sup>.

<sup>28</sup> A. Aamili, Thèse d'Université, Clermont-Ferrand (1989).

<sup>29</sup> R. Mahiou, J. Metin, M.T. Fournier, J.C. Cousseins, Mat. Res. Bull., **23** (1988) 1389.

<sup>30</sup> R. Mahiou, A. Arbus, J.C. Cousseins, M.T. Fournier, J. Less-Common Met., **136**(1) (1987) 9.



## II- Matrices dopées à l'euporium trivalent

Les spectres d'émission, d'excitation et les déclin de fluorescence de l'euporium trivalent dans les différents ultraphosphates ont été enregistrés à température ambiante et à basse température en utilisant le dispositif expérimental décrit en annexe II de ce mémoire.

Afin d'exciter sélectivement les niveaux  $^5\text{D}_J$  ( $J = 0$  et  $2$ ) de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , un laser à colorant pompé par un laser YAG:  $\text{Nd}^{3+}$  a été utilisé. A cet ensemble est ajoutée en sortie une cellule Raman comme décrit schématiquement sur la figure II-4 de l'annexe II. La cellule, remplie d'hydrogène sous une pression de 30 bars, permet de multiplier très avantageusement les possibilités d'excitation à partir d'une raie laser donnée en utilisant les décalages Stokes et anti-Stokes générés. Les signaux sont ensuite séparés spectralement à l'aide de prismes de Pellin-Broca associés à une série de filtres et de diaphragmes. Les colorants utilisés sont des mélanges Rhodamine 590 – Rhodamine 610 pour  $\text{Eu}^{3+}$  (sans cellule Raman pour le niveau  $^5\text{D}_0$  ou Anti-Stokes 1 pour le niveau  $^5\text{D}_2$ ).

Pour les spectres d'émission et d'excitation, nous avons de plus utilisé une lampe au xénon, la longueur d'onde d'excitation étant égale à 395 nm pour les matrices dopées à  $\text{Eu}^{3+}$  (transition d'absorption  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ) (Annexe II).

### II. 1- Propriétés optiques de $\text{GdP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}$

Rappelons que les échantillons étudiés ci-après ont pour formule  $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  ( $x = 0,01 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2$ ). Les protocoles de synthèse par voie solide et par le procédé sol-gel et la caractérisation physico-chimique de ces matériaux sont décrits dans le chapitre II. Les matrices ont subi un traitement thermique de 30 h à  $450^\circ\text{C}$  pour le procédé sol-gel (SG) et pour la voie solide (VS).

#### II. 1. 1- Etude dans l'ultraviolet et le visible

##### II. 1. 1. 1- Emission de la fluorescence

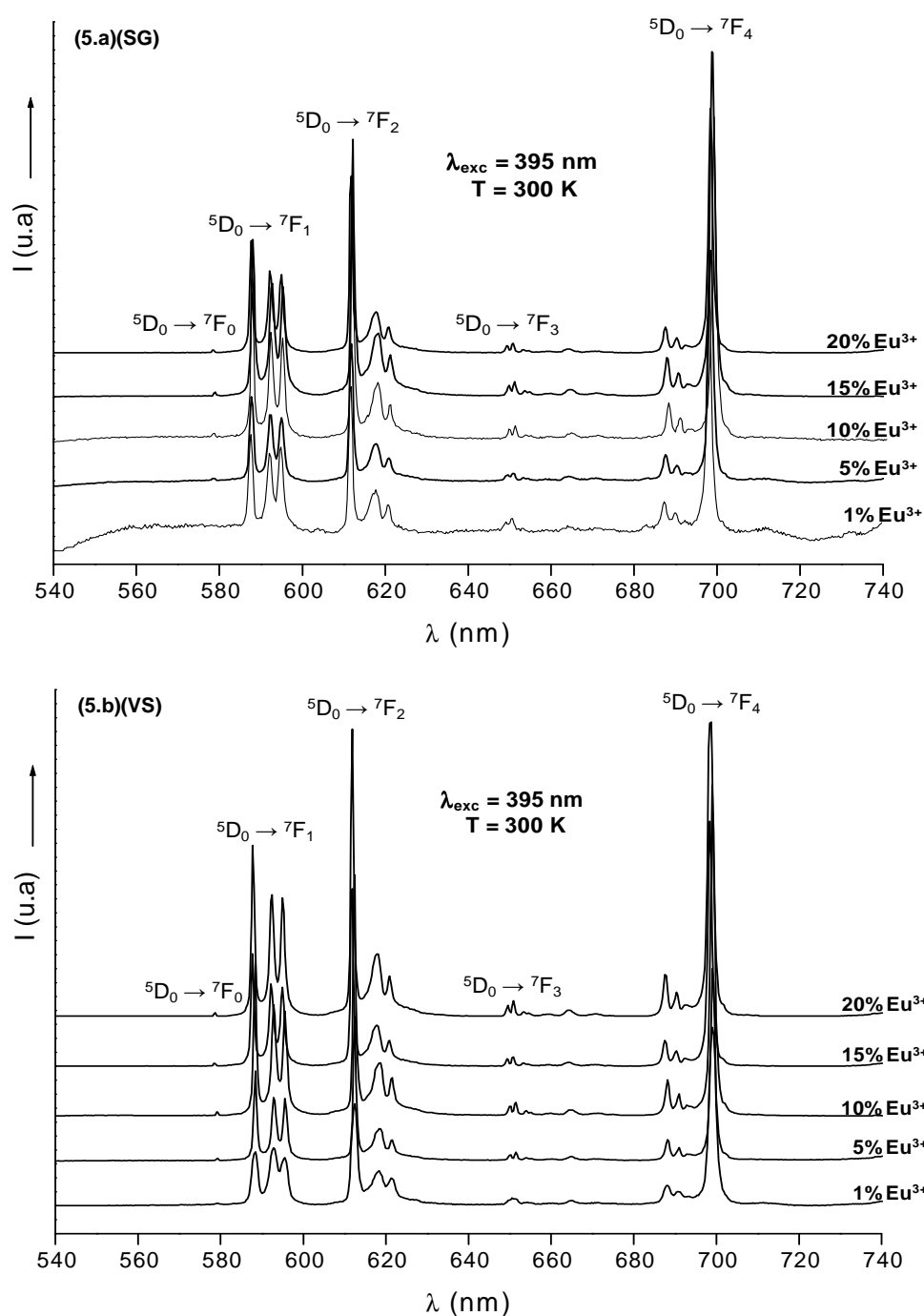
###### a. Lampe au xénon

Nous avons tout d'abord enregistré les spectres d'émission à 300 K pour les matrices dopées  $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  ( $x = 0,01-0,20$ ) sous excitation dans le niveau le plus

absorbant  $^5\text{L}_6$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$ ). Les résultats obtenus pour les différents taux de dopage et pour les deux voies de synthèse SG et VS sont reportés respectivement sur les figures III-5.a et III-5.b (domaine 570-720 nm). Les profils de l'émission enregistrés pour l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  en fonction du taux de dopage et du mode de synthèse sont tout à fait comparables. On observe les bandes d'émission caractéristiques de la fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  issue du niveau  $^5\text{D}_0$ . Les bandes d'intensité les plus importantes sont attribuées aux transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  et  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ; des signaux de plus faible intensité correspondent aux transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  et  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ . De plus, on remarque à partir de l'analyse de ces spectres que les transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  sont d'intensité comparable (VS) voire plus importante (SG) que celle des transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  et  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ . Ceci est le reflet d'un site de basse symétrie occupé par la terre rare car les transitions dipolaires électriques (DE) sont plus intenses que les transitions dipolaires magnétiques (DM).

Nous constatons tout particulièrement des raies d'émission fines caractérisant les transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1}$  pour tous les échantillons élaborés par le procédé sol-gel (Figure III-5.a) et par la voie solide (Figure III-5.b). Cette résolution spectrale, tout à fait comparable en fonction des méthodes de synthèse, nous permet de dénombrer sans ambiguïté les raies d'émission et, à partir de là, déterminer la nature du ou des sites occupés par l'ion dopant. Par contre, la résolution spectrale est moins bonne pour les transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  et  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ . Pour chacune d'entre elles, une raie prédomine, située vers 611,7 nm pour  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  et 698 nm pour  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  mais les autres composantes sont de faible intensité et difficilement dénombrables.

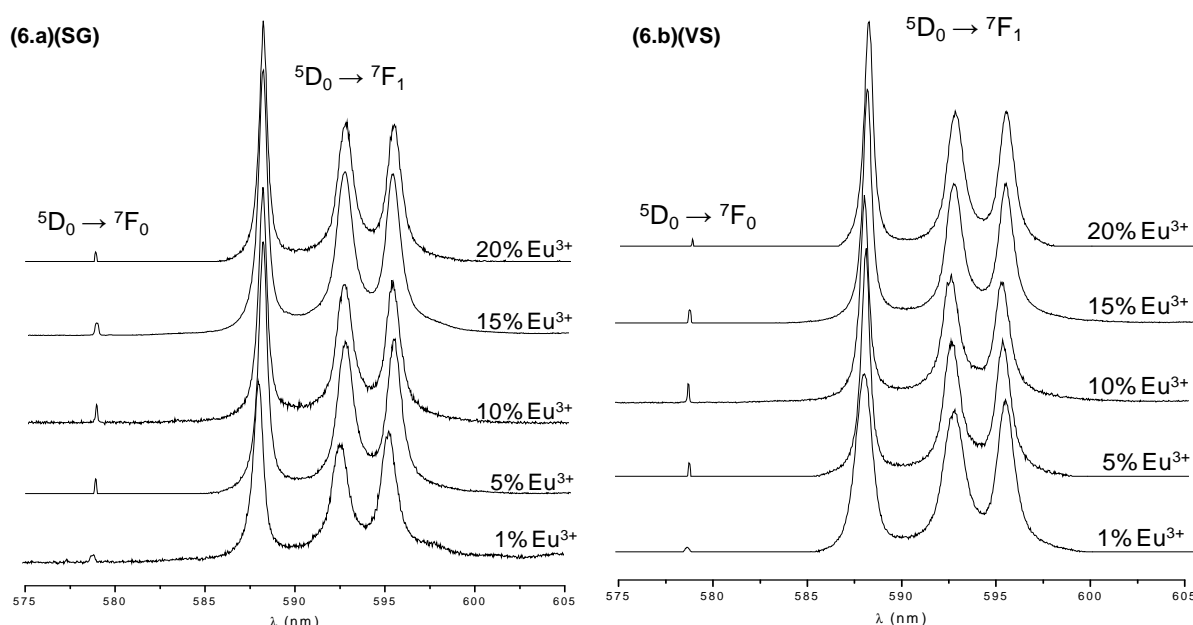
Théoriquement, puisque les ions europium sont répartis dans des sites sans symétrie ( $\text{C}_1$ ), le nombre de raies observées devrait se dénombrer de la façon suivante: une raie pour la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ , trois raies pour la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ , cinq pour la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , sept pour la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  et enfin neuf pour la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ .



**Figure III-5:** Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans la matrice  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  élaborée par le procédé sol-gel (5.a) et par voie solide (5.b), sous excitation dans le niveau  ${}^5\text{L}_6$ .

Afin de déterminer avec précision la distribution spectrale et obtenir des informations sur la symétrie locale, nous avons analysé l'émission haute résolution de la fluorescence sous excitation dans le niveau  ${}^5\text{L}_6$ . Les spectres d'émission relatifs aux

transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  et  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  sont présentés sur les figures III-6.a et III-6.b en fonction du taux de dopage, pour les synthèses SG et VS respectivement. Nous n'avons pas reporté ici les figures haute résolution pour les transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . Quel que soit le mode de synthèse choisi, l'analyse du domaine 575-605 nm montre l'existence d'une seule raie pour la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  et trois raies pour la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ , ce qui confirme l'existence d'un seul site pour le cation trivalent dans la matrice  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ . Ce résultat est en accord avec les études cristallographiques de la phase  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  de forme I (monoclinique  $\text{P}2_1/\text{c}$ ) reportées dans la littérature et présentées au chapitre I de ce mémoire.



**Figure III-6:** Spectres d'émission haute résolution des fluorescences  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  et  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les phases  $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  élaborées par le procédé sol-gel (6.a) et par voie solide (6.b), en fonction du taux de dopage, sous excitation dans le niveau  $^5\text{L}_6$ .

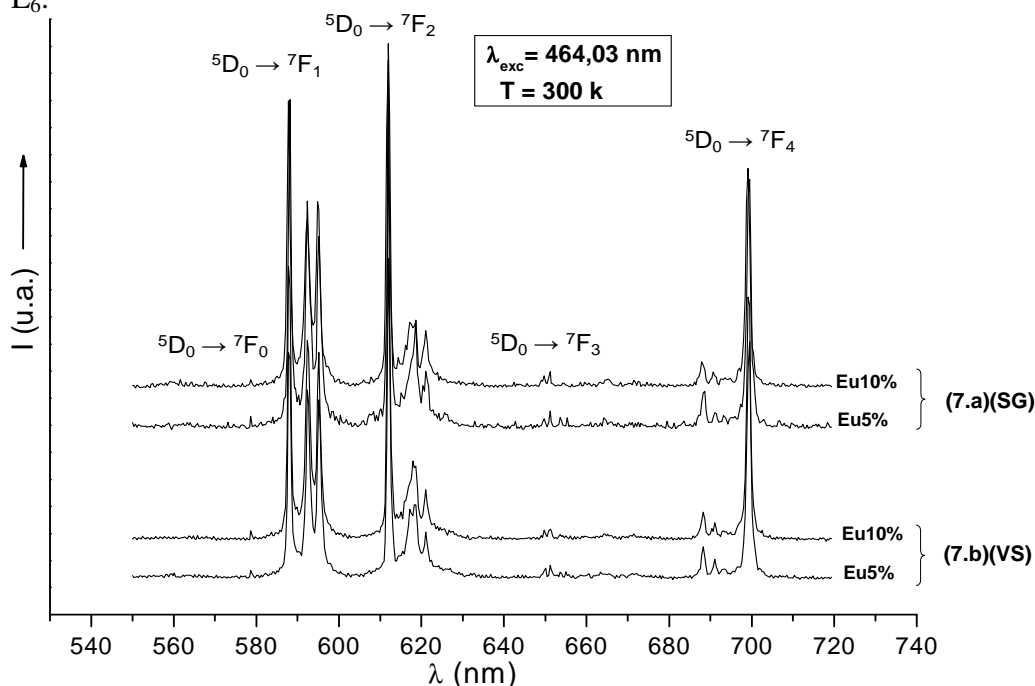
Les positions des transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$  sont reportées dans le tableau III-2 pour la matrice  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  5%Eu SG et VS. On ne constate aucune modification des positions des transitions en fonction de la méthode de synthèse. De même, les positions spectrales, notamment celles des émissions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  les plus sensibles au champ cristallin, ne varient pas en fonction du taux de dopage, dans la gamme 1-20% at, ce qui semble normal vu la différence de taille minime entre  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Tableau III-2:** Positions des transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$  pour les composés  $\text{Gd}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{P}_5\text{O}_{14}$  synthétisés par voie sol-gel et voie solide ( $T = 300 \text{ K}$ ).

Transitions	Longueur d'onde (nm)		Energie ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	SG	VS	SG	VS
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	578,84	578,84	17276	17276
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	588,03	588,11	17006	17004
	592,59	592,63	16875	16874
	595,30	595,30	16798	16798
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	611,92	611,97	16342	16341
	615,23	615,23	16254	16254
	617,10	617,25	16205	16201
	618,25	618,25	16175	16175
	620,92	621,00	16105	16103

### b. Laser à colorant

Des spectres d'émission dans le visible pour les matrices dopées 5 et 10%  $\text{Eu}^{3+}$  élaborées par le procédé sol-gel (Figure III-7.a) et pour les homologues synthétisés en voie solide (Figure III-7.b) ont été enregistrés sous excitation sélective dans le niveau  $^5\text{D}_2$  à 464,03 nm, à température ambiante, en utilisant le laser à colorants. Remarquons ici que la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  est moins intense que lors de l'excitation dans le niveau  $^5\text{L}_6$ .



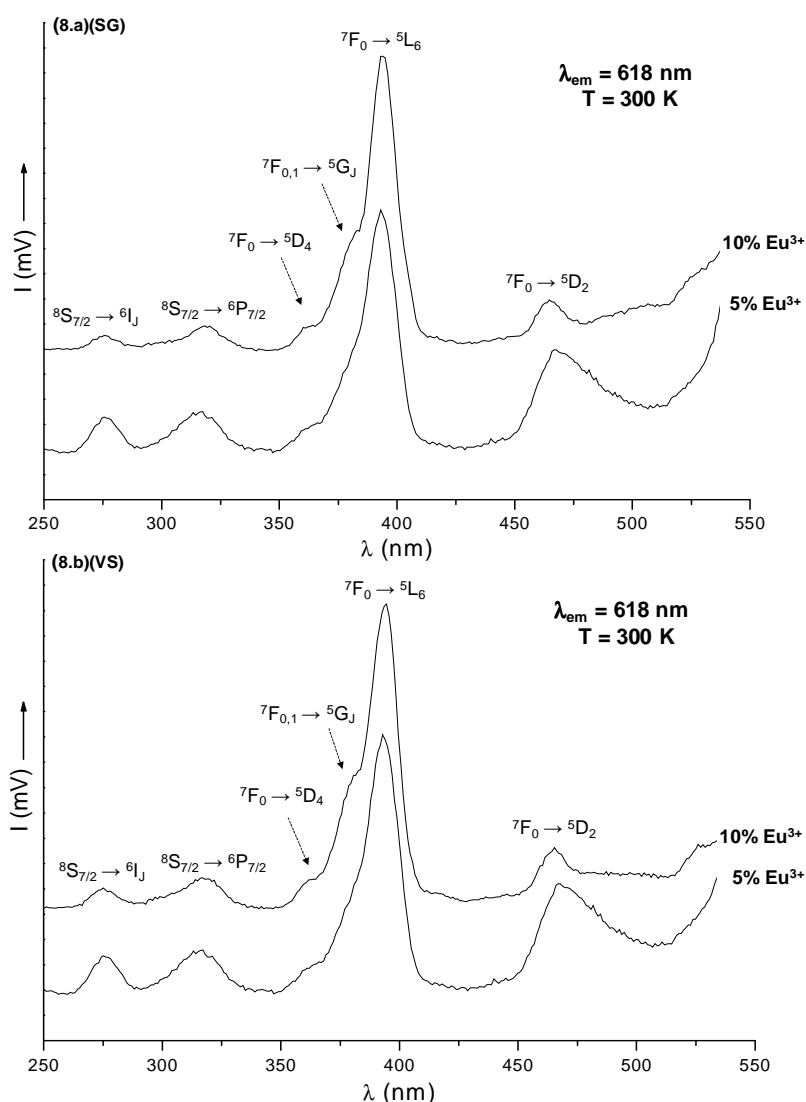
**Figure III-7:** Spectres d'émission de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $J = 0 - 4$ ) de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les matrices  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  élaborées par les deux protocoles de synthèse ( $T = 300 \text{ K}$ ).

De même que sous excitation dans le niveau  $^5\text{L}_6$ , nous pouvons noter que les profils spectraux enregistrés pour les matrices élaborées par le procédé sol-gel sont très comparables à ceux obtenus pour les matrices de même formulation élaborées par voie solide.

### II. 1. 1. 2- Excitation de la fluorescence

#### a. Lampe au xénon

Sur les figures III-8.a et b, nous avons reporté les spectres d'excitation de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  ( $\lambda_{\text{em}} = 611,8 \text{ nm}$ ) de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les matrices  $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  (avec  $x = 0,05$  et  $0,1$ ) synthétisées respectivement par le procédé sol-gel et la voie solide, à  $300 \text{ K}$ . Aucune correction de ces spectres n'a été réalisée.

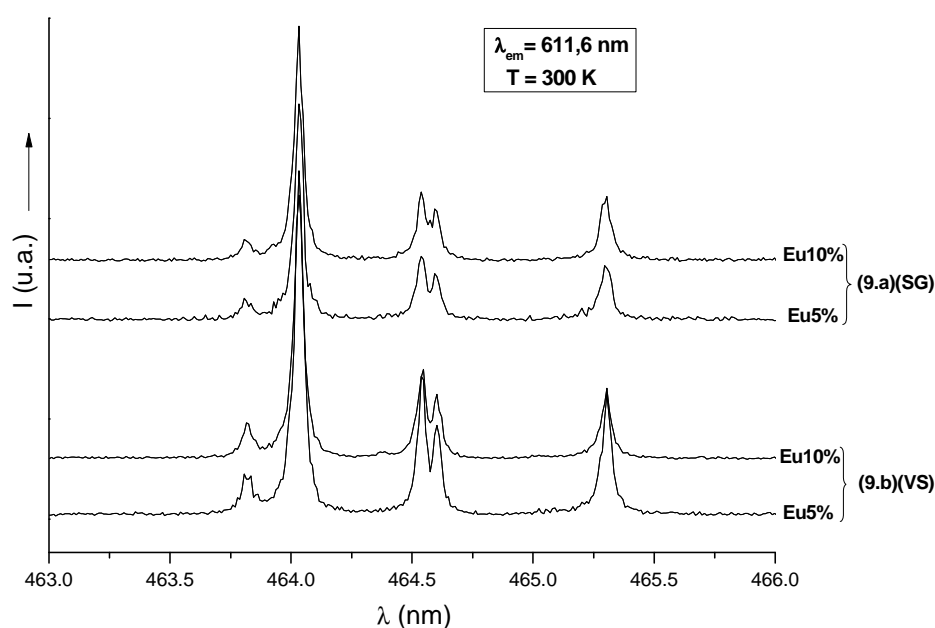


**Figure III-8:** Spectres d'excitation de la fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les matrices  $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  ( $x = 0,05; 0,1$ ) élaborées par (8.a) la voie sol gel et (8.b) la voie solide.

On note sur ces spectres les raies d'excitation propres à l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ :  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$  vers 395 nm,  $^7\text{F}_{0,1} \rightarrow ^5\text{G}_J$  vers 380 nm,  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$  vers 360 nm. Outre ces raies, d'autres transitions de faible intensité sont observées aux alentours de 310 et 275 nm. Ces raies correspondent probablement aux transitions  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$  et  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$  de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$ , sachant également que des transitions d'excitation vers des niveaux élevés de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  sont localisées autour de 320 nm et peuvent donc se superposer à la bande de faible intensité observée à cette longueur d'onde. Toutefois, ces résultats prouvent l'existence d'un transfert d'énergie de  $\text{Gd}^{3+}$  vers  $\text{Eu}^{3+}$  pour les matériaux étudiés. Il est important de signaler que c'est la raie d'excitation  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$  propre à l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  qui est la plus intense dans les spectres enregistrés pour les deux protocoles de synthèse. Ceci montre la faible efficacité du transfert  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ . Attention encore une fois car les spectres ne sont pas corrigés de la réponse des appareils (réseaux etc....).

### b. Laser à colorant

Les spectres d'excitation enregistrés à température ambiante dans le domaine  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ , grâce au laser à colorants, en monitorant la composante la plus intense de l'émission  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , pour les matériaux élaborés selon les deux protocoles, sont reportés sur la figure III-9.

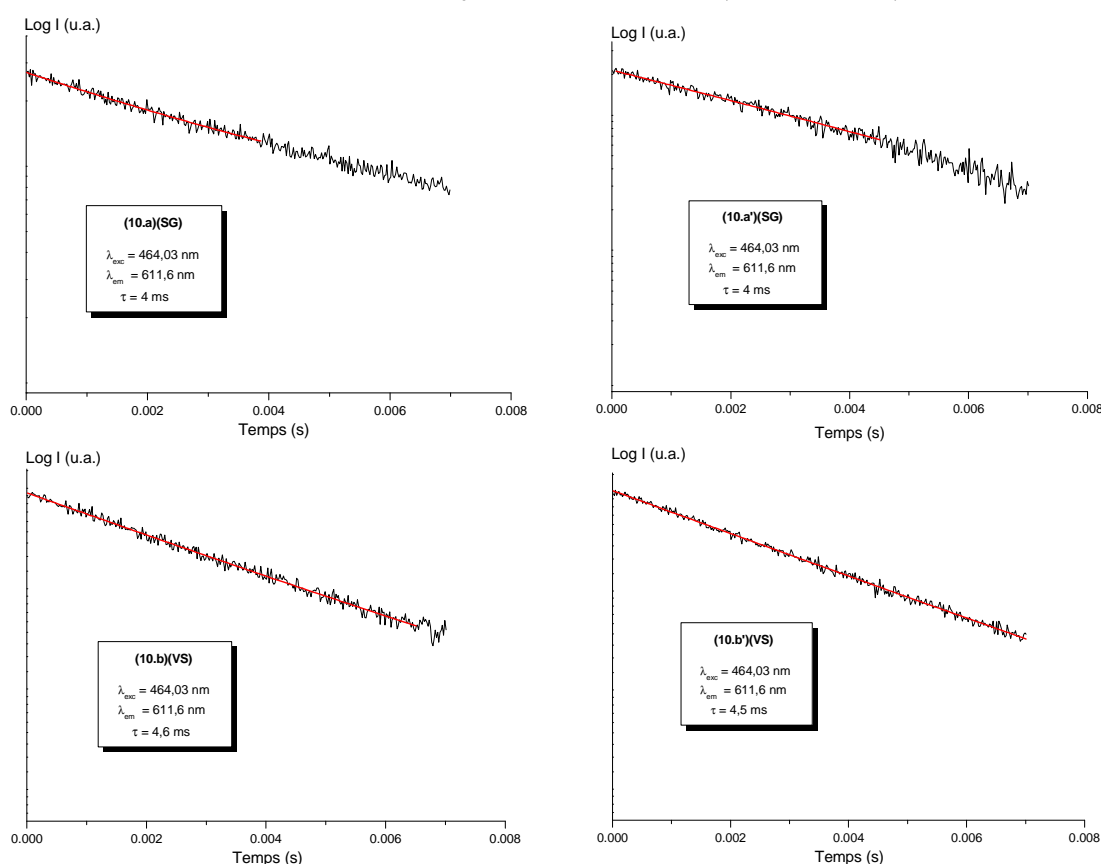


**Figure III-9:** Spectres d'excitation de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les matrices  $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  ( $x = 0,05$  et  $0,1$ ) élaborées par le procédé sol-gel (9.a) et la voie solide (9.b), à 300 K.

On observe à température ambiante des réponses similaires pour les deux modes de synthèse. En effet, les spectres d'excitation font apparaître cinq raies fines positionnées à 463,81; 464,03; 464,53; 464,60 et 465,30 nm. Cette observation corrobore nos interprétations précédentes indiquant la présence d'un seul site de basse symétrie occupé par l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . De même que précédemment, aucun changement de longueur d'onde n'est constaté, ni en fonction de la teneur en ions actifs, de manière générale, ni en fonction du protocole de synthèse.

### II. 1. 1. 3- Déclins de la fluorescence

Les déclins de la fluorescence issue du niveau  $^5\text{D}_0$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  ont été enregistrés à 300 K pour les échantillons  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  dopés 5% et 10% en europium trivalent et élaborés par les deux voies de synthèse (SG et VS), après une excitation sélective dans le niveau  $^5\text{D}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 464,03$  nm). La figure III-10 représente les profils obtenus en choisissant la transition d'émission  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , située à 611,6 nm.



**Figure III-10:** Représentations semi-logarithmiques des profils de déclin de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les matrices  $\text{GdP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}$  (5%, 10%) élaborées par le procédé sol-gel (10.a, a') et par voie solide (10.b, b').



Les constantes de temps mesurées à chaque échantillon sont répertoriées dans le Tableau III-3.

**Tableau III-3:** Constantes de temps des déclin de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les phases  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  préparées par les deux protocoles de synthèse.

	<b><math>\text{GdP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}</math> 5%</b>	<b><math>\text{GdP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}</math> 10%</b>
<b>Voie sol-gel (SG)</b>	4 ms	4 ms
<b>Voie solide (VS)</b>	4,6 ms	4,5 ms

A température ambiante, tous les déclin sont exponentiels avec une constante de décroissance qui varie très peu sur le domaine de concentration étudié. Toutefois, pour les phases préparées par voie sol-gel, les constantes de déclin mesurées sont invariables pour les échantillons 5 et 10% Eu. Ceci est probablement dû à une meilleure organisation structurale de la matrice obtenue par le procédé sol-gel, ce qui implique une meilleure distribution des centres émetteurs. De plus le procédé étant à l'origine d'une diminution du taux d'impuretés dans les matériaux dopés élaborés par cette technique, ceci concourt également à la diminution des transferts d'énergie vers les impuretés ou les défauts de réseau à l'origine de l'extinction par concentration. Tout au plus peut-on noter que les constantes de temps enregistrées pour les matériaux élaborés par chimie douce sont légèrement plus courtes que celles des composés équivalents synthétisés par voie solide. Une intervention de groupements hydroxyles OH liés au mode de synthèse par sol-gel est probablement à l'origine de cette observation.

## **II. 1. 2- Excitation dans l'ultraviolet de vide (VUV)**

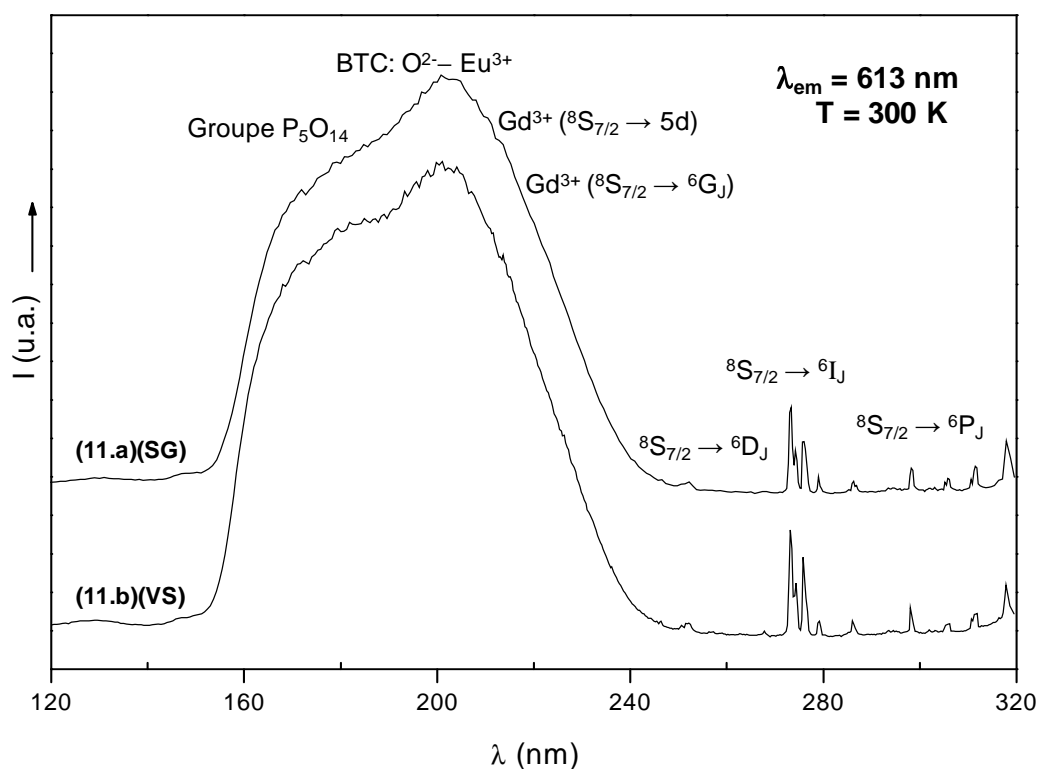
L'excitation sous VUV nécessitant un rayonnement de haute énergie, cette étude a été menée sur la ligne SuperLumi du synchrotron DESY allemand d'Hasylab (Hambourg).

### **II. 1. 2. 1- Excitation de la fluorescence**

Les spectres d'excitation VUV relatifs aux poudres de formulation  $\text{GdP}_5\text{O}_{14} : 5\%$   $\text{Eu}^{3+}$  calcinées à  $450^\circ\text{C}$  pendant 30 heures selon les deux procédés de synthèse, enregistrés à température ambiante ( $\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$ ), sont présentés sur la figure III-11.

Les deux échantillons présentent des spectres d'excitation identiques ; ils présentent une large bande d'absorption asymétrique localisée autour de 200 nm qui recouvre très bien le spectre d'émission caractéristique d'un plasma Ne-Xe conventionnel (Figure III-12). Cette bande peut être attribuée à :

- l'absorption dans la matrice hôte, particulièrement l'absorption du groupement phosphate caractérisée par l'épaule autour de 170 nm<sup>31,32</sup>.
- la bande de transfert de charge (BTC) entre l'oxygène du groupement  $\text{P}_5\text{O}_{14}^{3-}$  et l'euprimum trivalent  $\text{Eu}^{3+}$ , ce qui est conforme avec les travaux de Tuan *et al*<sup>33</sup> pour d'autres ultraphosphates (bande de transfert de charge entre 200 et 210 nm).
- aux transitions d'absorption inter-configuration  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow 5\text{d}$  de l'ion gadolinium trivalent, contenant probablement les transitions intra-configuration  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{G}_J$ , localisées au voisinage de 200 nm.

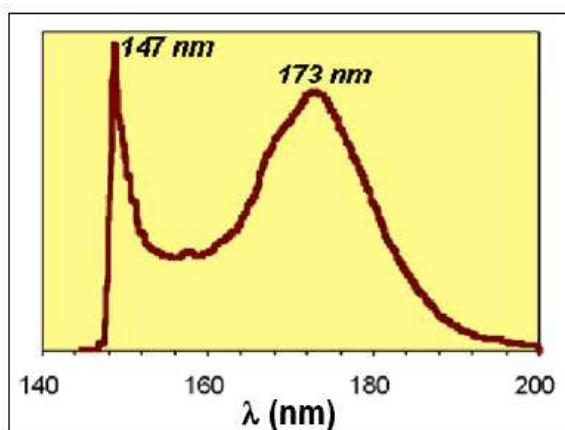


**Figure III-11:** Spectres d'excitation de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans le composé  $\text{Gd}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{P}_5\text{O}_{14}$ .

<sup>31</sup> U. Sasum, M. Kloss, A. Rohmann, L. Schwarz, D. Haberland, J. Lumin., **72-74** (1997) 255-256.

<sup>32</sup> L. Schwarz, B. Finke, M. Kloss, A. Rohmann, U. Sasum, D. Haberland, J. Lumin., **72-74** (1997) 257-259.

<sup>33</sup> D.C. Tuan, R. Olazcuaga, F. Guillen, A. Garcia, B. Moine, C. Fouassier, J. Phys. IV, **123** (2005) 259-263.

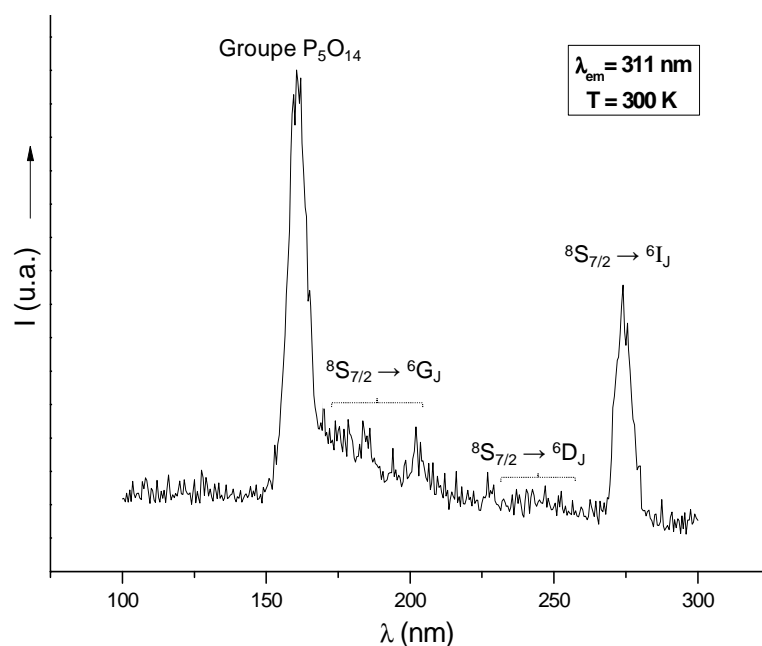


**Figure III-12:** Spectre d'émission caractéristique d'un plasma Ne-Xe.

D'autre part, les spectres de la figure III-11 présentent des raies fines de faible intensité, comprises entre 240 et 320 nm. Ces signaux sont attribuables aux transitions f-f de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$ , et plus exactement aux transitions  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{D}_J$  (autour de 250 nm),  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$  (autour de 275 nm) et  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J$  (entre 300 et 310 nm). Dans ce dernier domaine (300-320 nm), l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  possède des signaux d'excitation caractéristiques des transitions  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{I}_J$ ,  $^5\text{H}_J$ ,  $^5\text{F}_J$ . Nous ne les avons pas attribué finement sur la figure III.11 car il est difficile de les séparer de ceux caractéristiques des transitions f-f de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$ .

Compte tenu des travaux précédents<sup>31,32</sup>, il est possible de considérer qu'une excitation à 173,5 nm (Ne-Xe) puisse atteindre la matrice hôte ultraphosphate. De plus, à cause de l'intensité importante de cette bande multi - composantes, les observations mentionnées ci-dessus indiquent l'efficacité d'un transfert d'énergie direct de  $\text{Gd}^{3+}$  à  $\text{Eu}^{3+}$ . Il est cependant nécessaire d'enregistrer ces spectres d'excitation à basse température, de façon à pouvoir distinguer les positions exactes des signaux détectés. L'enregistrement d'un spectre de réflexion diffuse sur la matrice  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  devrait de plus permettre d'isoler la bande caractéristique des anions phosphatés, d'autant que les sels de lanthane et de gadolinium sont isostructuraux, et ainsi de connaître sa position exacte. Ceci n'a pu être réalisé.

Nous avons cependant tenté d'isoler les contributions propres à l'ion  $\text{Gd}^{3+}$ , reportées sur la figure III-11, en enregistrant un spectre d'excitation de la fluorescence du gadolinium dans le domaine VUV, sur un échantillon  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  non dopé en ions  $\text{Eu}^{3+}$ . La quasi-absence d'extinction par concentration rend effectivement possible l'étude d'une phase concentrée en ions  $\text{Gd}^{3+}$ . Le résultat correspondant est reporté sur la figure III-13.



**Figure III-13:** Spectre d'excitation de  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  enregistré en monitorant la raie  ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{G}_{7/2}$  de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$ .

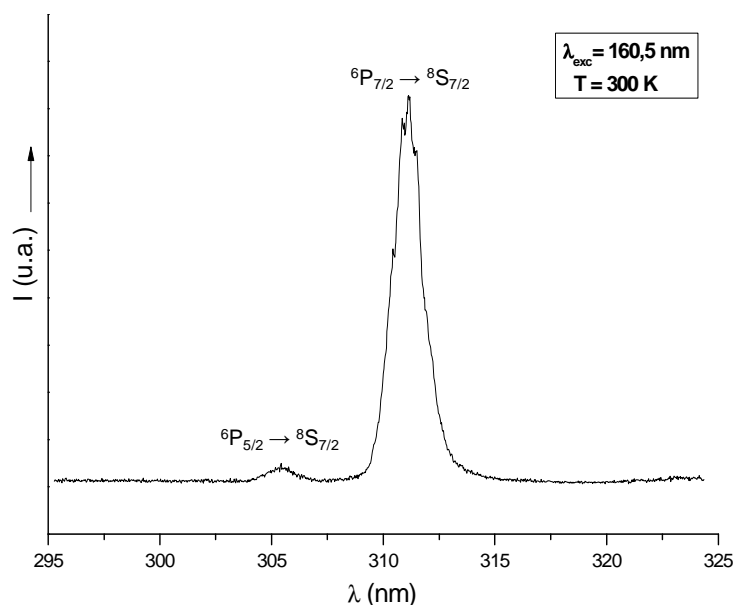
On retrouve à nouveau les contributions en excitation propres à l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  (voir figure III-11), mais, en absence des ions  $\text{Eu}^{3+}$ , l'on distingue mieux :

- les transitions d'excitation  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{G}_J$ , la composante vers 205 nm correspondant à  $J = 7/2$ ,
- une bande intense vers 160 nm, que nous considérerons, en absence d'autre information, comme correspondant au groupement phosphaté.

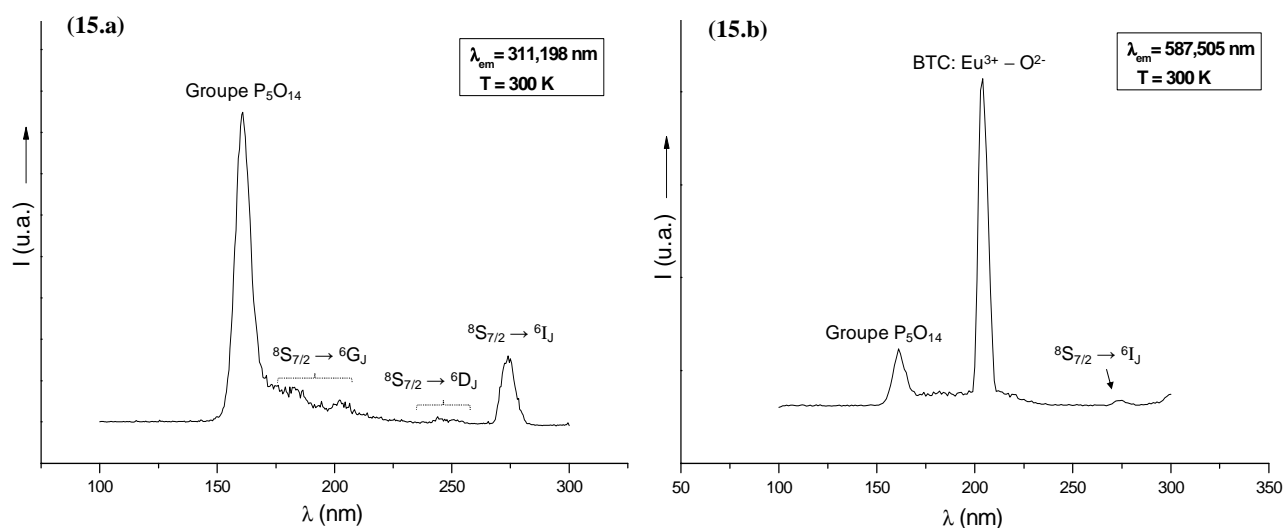
Par ailleurs, la figure III-14 reporte un spectre d'émission du gadolinium, sous excitation à 160,5 nm, donc dans la bande du réseau phosphaté. Les émissions caractéristiques de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  sont observées vers 311 nm ( ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ ) et 305 nm ( ${}^6\text{P}_{5/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ ). Notons également qu'il est possible d'observer 4 composantes pour la transition  ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ , ce qui est aussi le reflet d'un site de basse symétrie.

Pour un matériau  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  dopé  $\text{Eu}^{3+}$ , on retrouve sur le spectre d'excitation de la fluorescence de  $\text{Gd}^{3+}$  (voir figure III-15.a) un résultat équivalent à celui de la figure III-13. Par contre, lorsque l'on monitor la fluorescence émise par l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  (figure III-15.b), la bande de transfert de charge  $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$  apparaît très nettement, avec une intensité plus importante que celle de la bande phosphate, ce qui tend à démontrer qu'une excitation dans la BTC donne une luminescence de l'ion europium plus intense, comme cela a été observé

par Legendziewicz *et coll* sur des phosphates doubles de formule  $\text{Na}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2 : \text{Eu}^{3+}$  <sup>34</sup>. Il est par ailleurs étonnant d'observer sur la figure III-15.b une bande de transfert de charge aussi fine, d'autant plus que cela ne corrobore pas les résultats de la figure III-11. Il est nécessaire ici de reprendre l'enregistrement afin d'apporter une conclusion fiable.



**Figure III-14:** Spectre d'émission normalisé de  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  à 300 K après excitation dans le groupement phosphate.



**Figure III-15:** Spectres d'excitation pour  $\text{GdP}_5\text{O}_{14} : 1\% \text{Eu}^{3+}$  enregistrés en monitoring les raies d'émission  ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$  de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  (15.a) et  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  (15.b).

Deux mécanismes différents ont été mis en évidence par plusieurs auteurs, pour expliquer l'émission de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  et en conséquence le transfert d'énergie entre les ions

<sup>34</sup> J. Legendziewicz, M. Guzik, J. Cybinska, Opt. Mater., **31** (2009) 567-574.

$\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  pour les matériaux co-dopés, après une excitation dans le VUV; il s'agit des processus d'émission par cascade de photon et de « down-conversion ». Ces processus mis en jeu correspondent au concept de division de photons (« quantum cutting ») qui est défini théoriquement par la possibilité d'émettre deux photons visibles à partir d'un unique ion de terre rare, après excitation dans un niveau de haute énergie, menant à un rendement quantique interne supérieur à 150%.

En considérant le couple Gd-Eu dans des matériaux co-dopés, les processus de down-conversion ont été principalement observés dans des matrices fluorures<sup>35,36</sup>. Seules quelques études de quantum cutting ont porté plus récemment sur des matrices oxydes, par exemple les borates  $\text{CaYBO}_4$ <sup>37</sup> et  $\text{GdBaB}_9\text{O}_{16}$ <sup>38</sup> par exemple.

Dans le mécanisme de cascade de photons, deux émissions correspondant successivement aux transitions  ${}^6\text{G}_J \rightarrow {}^6\text{P}_J$  et  ${}^6\text{P}_J \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$  de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  sont observées, respectivement dans les régions jaune - rouge et UV des spectres d'émission. Un transfert d'énergie est ainsi possible à partir du niveau  ${}^6\text{P}_J$  de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  vers le niveau  ${}^5\text{D}_0$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , à travers les niveaux  ${}^5\text{D}_J$  de l'ion accepteur. Pour le processus de down-conversion, un transfert d'énergie en deux étapes, illustré sur la Figure III-16, connecte le niveau  ${}^6\text{G}_J$  de  $\text{Gd}^{3+}$  et les niveaux excités de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ .

Le premier ion  $\text{Eu}^{3+}$  est porté dans le niveau  ${}^5\text{D}_0$  suite au transfert, par relaxation croisée (étape 1), de l'énergie correspondant à la transition  ${}^6\text{G}_J \rightarrow {}^6\text{P}_J$  de  $\text{Gd}^{3+}$ . Ce transfert d'énergie est possible car l'énergie de la transition  ${}^6\text{G}_J \rightarrow {}^6\text{P}_J$  de  $\text{Gd}^{3+}$  correspond relativement bien à celle de la transition  ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ ; ceci est plutôt observé à température ambiante car le niveau  ${}^7\text{F}_1$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  est thermiquement peuplé à cette température. Le second ion  $\text{Eu}^{3+}$  est excité par un transfert direct de l'énergie résiduelle depuis les niveaux  ${}^6\text{P}_J$  de  $\text{Gd}^{3+}$ , peuplés lors de l'étape 1, vers ses états de haute énergie. Par des désexcitations non-radiatives successives à travers les niveaux  ${}^5\text{D}_J$ , l'excitation retombe au final sur le niveau  ${}^5\text{D}_0$  qui est le seul à émettre (étape 2). Ainsi, pour chaque ion  $\text{Gd}^{3+}$  excité dans le niveau  ${}^6\text{G}_J$  (autour de  $50000 \text{ cm}^{-1}$ ) ou au-dessus, deux photons correspondant aux transitions  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  peuvent être émis par deux ions  $\text{Eu}^{3+}$  différents<sup>36,39</sup>.

---

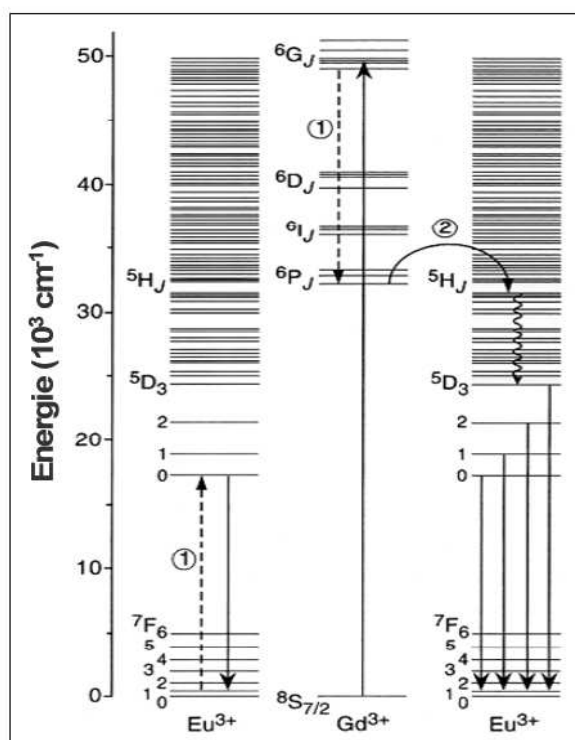
<sup>35</sup> S. Lepoutre, D. Boyer and R. Mahiou, J. Lumin., **128** (2008) 635-641.

<sup>36</sup> R.T. Wegh, H. Donker, K.D. Oskam and A. Meijerink, J. Lumin., **82** (1999) 93-104.

<sup>37</sup> H. Yang, C. Li, Y. Tao, J. Xu, G. Zhang and Q. Su, J. Lumin., **126** (2007) 196.

<sup>38</sup> Z. Yang, J.H. Lin, M.Z. Su, Y. Tao and W. Wang, J. Alloys Compds., **308** (2000) 94.

<sup>39</sup> R.T. Wegh, A. Meijerink, Acta Phys. Polon., **A90** (1996) 333.



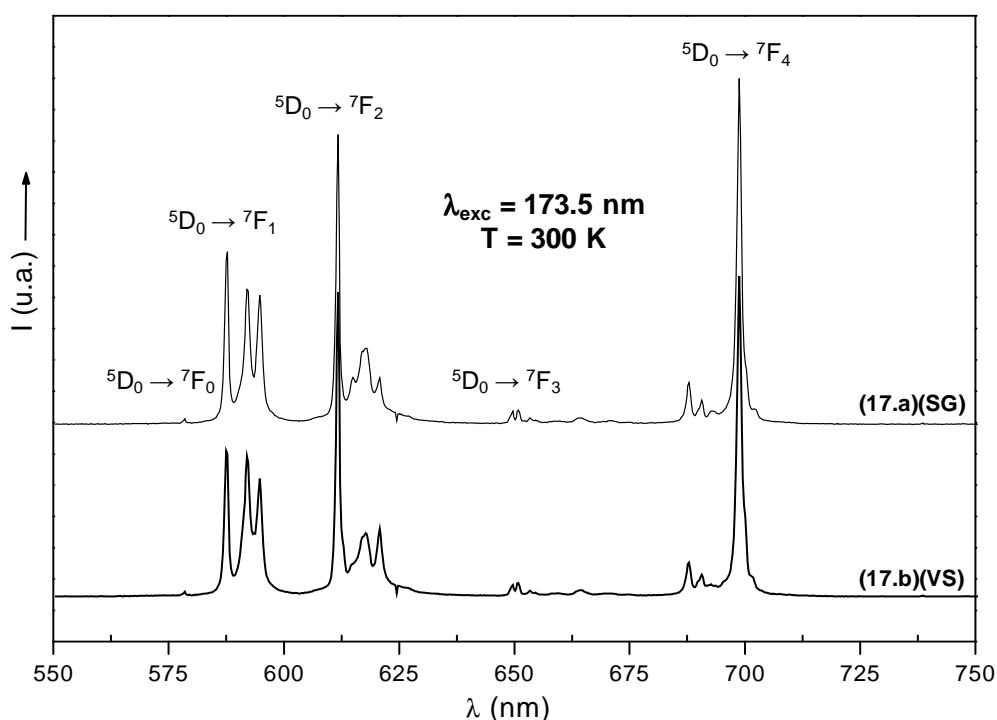
**Figure III-16:** Diagramme des niveaux d'énergie du système  $\text{Gd}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$ , illustrant la possibilité de doublage de photons par un transfert d'énergie en deux étapes après excitation de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  dans le niveau  ${}^6\text{G}_J$ .

Dans nos matériaux, nous pouvons toutefois émettre l'hypothèse que la down-conversion est le mécanisme de transfert principal. En effet, si le processus de cascade de photons était possible, on devrait notamment enregistrer les émissions  ${}^6\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$  et  ${}^6\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$ , y compris dans les matériaux à l'euprécium trivalent. Compte tenu de nos résultats en VUV, ces émissions devraient apparaître vers 605 et 630 nm. Comme nous le verrons ci-après (spectres d'émission), aucune transition n'est détectable vers 605 nm.

### II. 1. 2. 2- Emission de la fluorescence

Les spectres d'émission enregistrés à température ambiante sous excitation VUV ( $\lambda_{\text{exc}} = 173,5 \text{ nm}$ ) sont présentés sur la figure III-17. Les transitions  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  caractéristiques, déjà observées sous excitation dans les niveaux  ${}^5\text{L}_6$  ou  ${}^5\text{D}_2$  (voir plus haut figures III-5 et III-7) sont donc bien toujours observées dans le domaine 570 - 720 nm. Notons ici aussi que le signal le plus intense correspond à la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , et ce pour les deux modes de synthèse.

Notons que, de même que sous excitation dans le bleu, aucune émission provenant des niveaux excités  $^5\text{D}_2$  et  $^5\text{D}_1$  n'est observée, ce qui est dû à un mécanisme de désexcitation non-radiative par multiphonons très rapide, peuplant le niveau  $^5\text{D}_0$  à partir des états supérieurs de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Signalons que, d'après les résultats des analyses Raman reportées au chapitre précédent, la fréquence de coupure de phonons est de l'ordre de  $1320 \text{ cm}^{-1}$ . L'intervention de un ou deux phonons suffit à combler les écarts énergétiques  $^5\text{D}_2 - ^5\text{D}_1$  et  $^5\text{D}_1 - ^5\text{D}_0$ .



**Figure III-17:** Spectres d'émission de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  enregistrés sous excitation à 173,5 nm pour le composé  $\text{Gd}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{P}_5\text{O}_{14}$  ( $T = 300 \text{ K}$ ) élaboré par les deux protocoles.

## II. 2 - Propriétés optiques de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}$

### II. 2. 1- Emission de la fluorescence

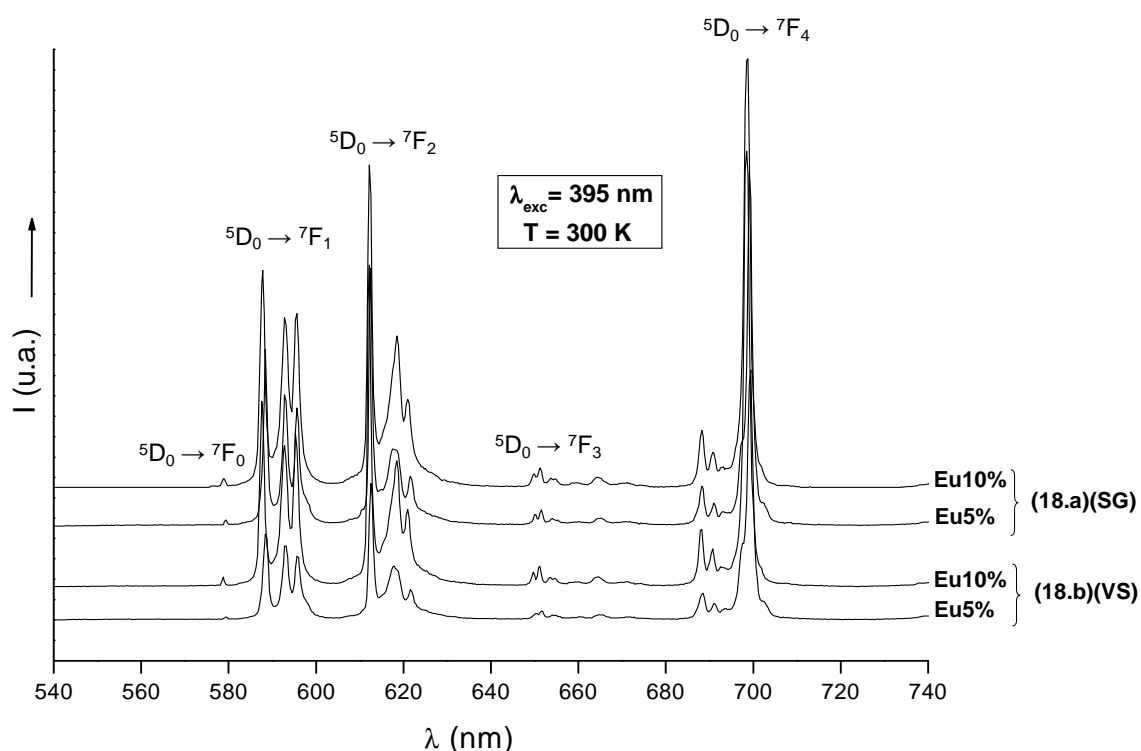
Compte-tenu de la différence de procédure d'élaboration des matériaux par le procédé sol-gel (SG) et par la voie solide (VS), il est important de comparer les propriétés spectroscopiques et les performances des mêmes composés préparés par ces deux méthodes. Cette comparaison ne sera effectuée que sur les échantillons dopés 5 et 10% Eu dont les propriétés sont présentées ci-dessous. Notons que la solution solide  $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}$



est totale; nous avons ainsi testé tous les échantillons  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$ , mais seuls les résultats les plus importants sont repris ci-après.

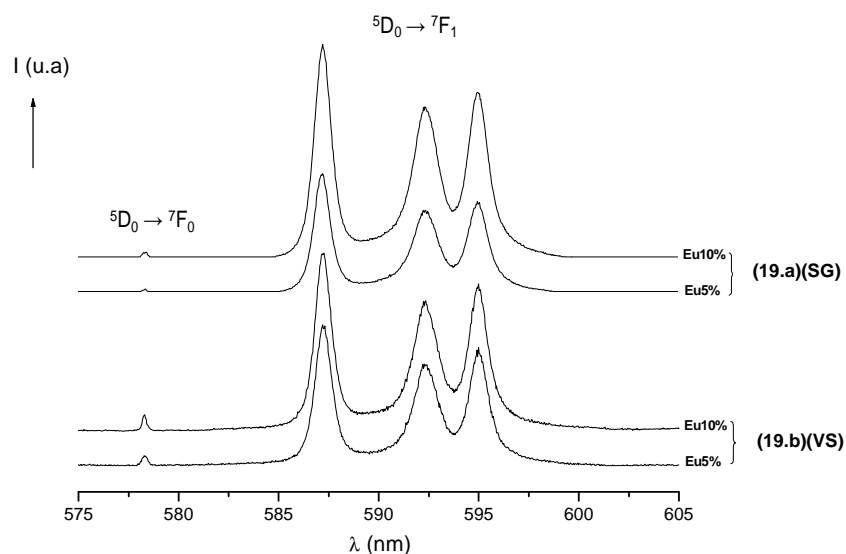
### II. 2. 1. 1- Lampe au xénon

La figure III-18 présente l'enregistrement obtenu à 300 K pour les phases dopées à 5% et 10% en ion  $\text{Eu}^{3+}$  et élaborées par le procédé sol-gel et la voie solide. Pour ces concentrations, nous observons toutes les transitions d'émission à partir du niveau émetteur  $^5\text{D}_0$  vers l'état fondamental  $^7\text{F}_j$  ( $j = 0-4$ ). A partir des spectres d'émission haute résolution des fluorescences  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1}$ , reportés sur la figure III-19, le dénombrement d'une transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  et trois transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  indique l'existence d'un site cristallographique pour le cation trivalent pour la matrice  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ . Cette observation est en accord avec les données structurales enregistrées par Cole *et al.*<sup>40</sup> et celles de notre propre étude (voir chapitre I).



**Figure III-18:** Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans la matrice  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  élaborée par le procédé sol-gel (18.a) et par voie solide (18.b).

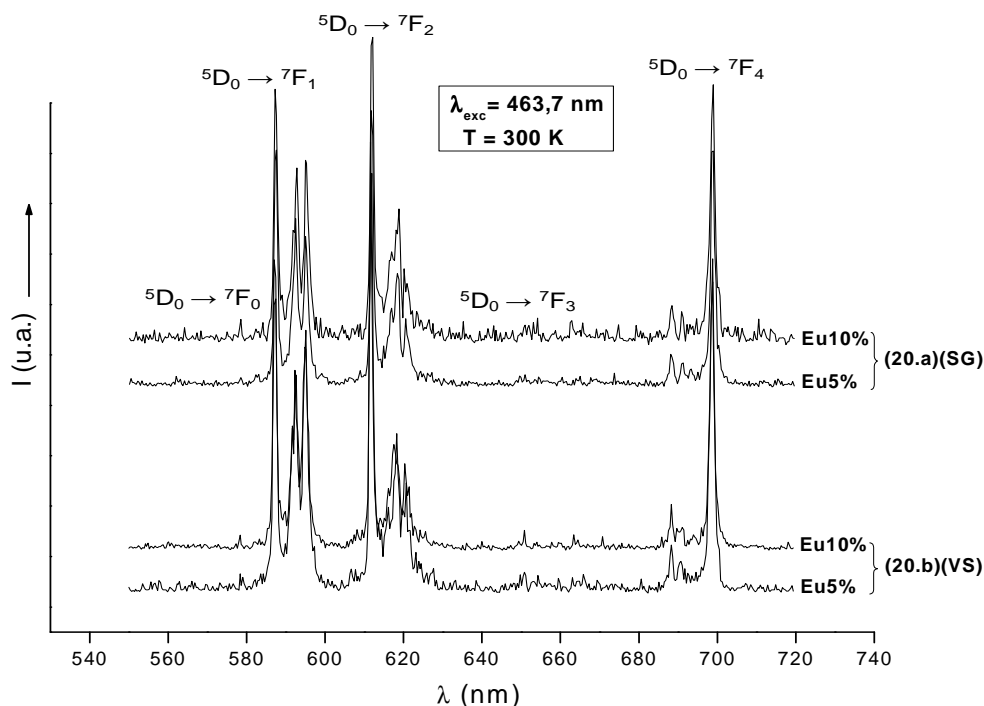
<sup>40</sup> J.M. Cole, M.R. Lees, J.A.K. Howard, R.J. Newport, G.A. Saunders, E. Schonherr, J. Solid State Chem., 150 (2000) 377-382.



**Figure III-19:** Spectres d'émission haute résolution des fluorescences  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  et  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  ( $x=0,05$  et  $0,1$ ) élaborées par le procédé sol-gel (19.a) et par voie solide (19.b).

## II. 2. 1. 2- Laser à colorant

Des spectres d'émission ont été enregistrés sous excitation sélective dans le niveau  $^5\text{D}_2$ , à 463,7 nm, à température ambiante, pour les matrices dopées 5 et 10% en ions  $\text{Eu}^{3+}$  élaborées par le procédé sol-gel (Figure III-20.a) et par voie solide (Figure III-20.b).



**Figure III-20:** Spectres d'émission de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $J = 0-4$ ) de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les matrices  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  élaborées par les deux protocoles de synthèse ( $T = 300 \text{ K}$ ).

A température ambiante, nous n'observons que les retombées à partir du niveau  $^5\text{D}_0$  vers l'état fondamental  $^7\text{F}_J$  ( $J = 0-4$ ). Ces raies d'émission sont comprises entre 570 et 710 nm. Ces spectres d'émission sont comparables à ceux reportés sur la figure III.18 (excitation dans le niveau  $^5\text{L}_6$ ). Cependant, dans ce cas, la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  devient la plus intense du groupe de raies d'émission issues du niveau  $^5\text{D}_0$ . Constatons toutefois que les intensités des contributions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  et  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  sont quasiment identiques. Des spectres d'émission d'allure comparable sont obtenus sous excitation sélective dans le niveau  $^5\text{D}_0$  de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Nous reportons dans le tableau III-4 les valeurs des longueurs d'onde pour les transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  et  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . Les positions sont sensiblement les mêmes pour le matériau élaboré par chimie douce.

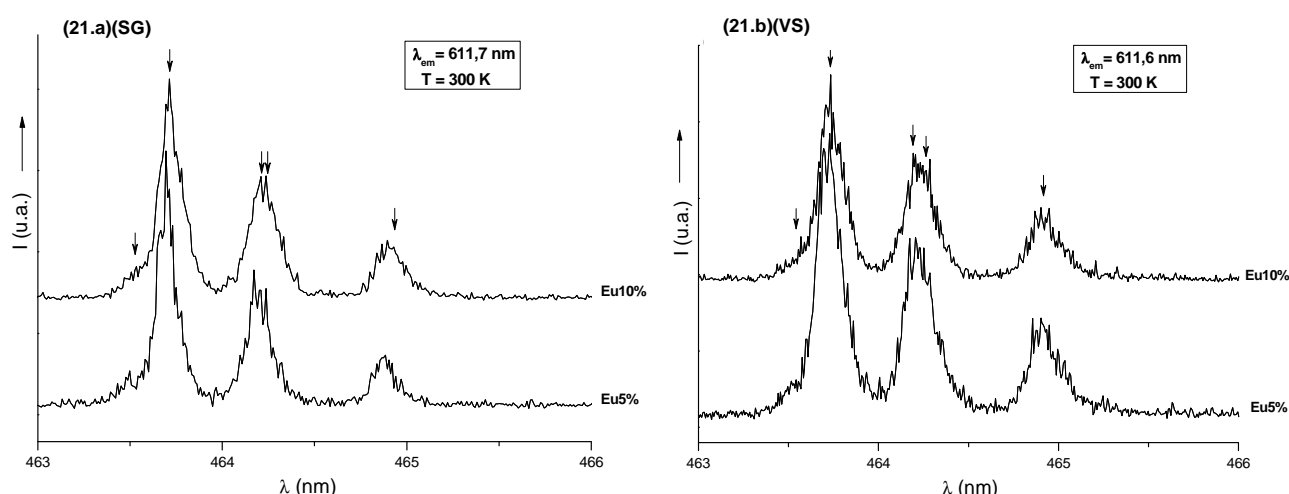
**Tableau III-4:** Position des différentes transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 0-2$ ) pour le composé  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{P}_5\text{O}_{14}$  synthétisé par voie solide ( $T = 300 \text{ K}$ ).

Transitions	Longueur d'onde (nm)	Energie ( $\text{cm}^{-1}$ )
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	578,3	17292
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	587,2	17030
	592,35	16882
	595,05	16805
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	611,7	16348
	615,4	16250
	617,0	16207
	618,0	16181
	620,55	16115

## II. 2. 2- Excitation de la fluorescence

Les matériaux dopés  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  élaborés par voie solide et par chimie douce présentent des spectres d'excitation de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , enregistrés dans le domaine  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ , avec des profils relativement semblables (Figure III-21). Ils sont constitués de trois bandes d'intensité notable, centrées vers 463,7, 464,3 et 464,9 nm. De plus, un épaulement est visible vers 463,4 nm. On sait que, dans le cas des ultraphosphates de structure monoclinique possédant la forme I (groupe d'espace  $\text{P}2_1/\text{c}$ ), l'ion de terre rare est localisé dans un site sans symétrie (site ponctuel  $\text{C}_1$ ). Cinq bandes caractéristiques de la

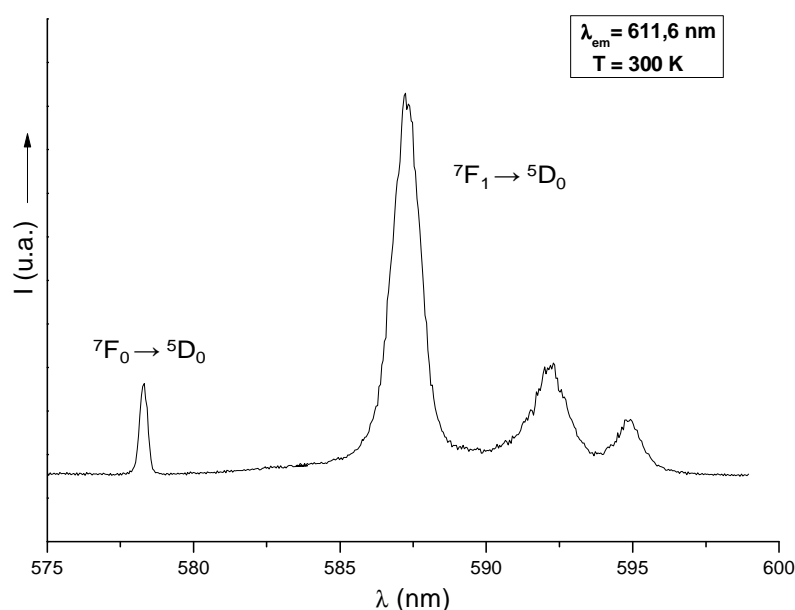
transition d'excitation  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  devraient ainsi être individualisées. En fait, la bande située à 464,3 nm comporte deux composantes. Ceci a été observé par C. Brecher lors de l'étude de l'ultraphosphate  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$  de forme  $\text{I}^{10}$ . Une meilleure résolution spectrale sera probablement obtenue à basse température et permettra de bien distinguer les cinq composantes de la transition d'excitation  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ .



**Figure III-21:** Spectres d'excitation de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les matériaux  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  ( $x = 0,05$  et  $0,1$ ) élaborés par le procédé sol-gel (21.a) et par voie solide (21.b), à 300 K.

Les spectres d'excitation de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , enregistrés à température ambiante dans le domaine  $^7\text{F}_{0,1} \rightarrow ^5\text{D}_0$ , ont également des profils semblables en fonction de la teneur en ions actifs (Figure III-22). On note une bande centrée vers 578,35 nm et 3 composantes distinctes pour la transition d'excitation  $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$ , centrées vers 587,38 nm, 592,18 nm et 594,95 nm. Ces valeurs sont comparables à celles du tableau III-4. Ces observations confirment de même la basse symétrie occupée par l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ .

Nous reportons dans le tableau III-5 les valeurs de longueurs d'onde et de fréquences pour la transition d'excitation  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$  pour les deux teneurs en ions luminogènes 5 et 100% qui sont les valeurs extrêmes des dopages. Remarquons, de même que pour les spectres d'émission, que les longueurs d'onde augmentent légèrement lorsque la teneur en ions actifs augmente. Cette logique est respectée pour les échantillons intermédiaires (les valeurs caractéristiques des dopages intermédiaires ne sont pas reportées dans le tableau III-5 par souci de clarté). Il n'y a de même quasiment aucun changement de valeurs pour les matériaux élaborés par chimie douce.



**Figure III-22:** Spectre d'excitation de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les matériaux  $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{P}_5\text{O}_{14}$  élaborés par voie solide à 300 K.

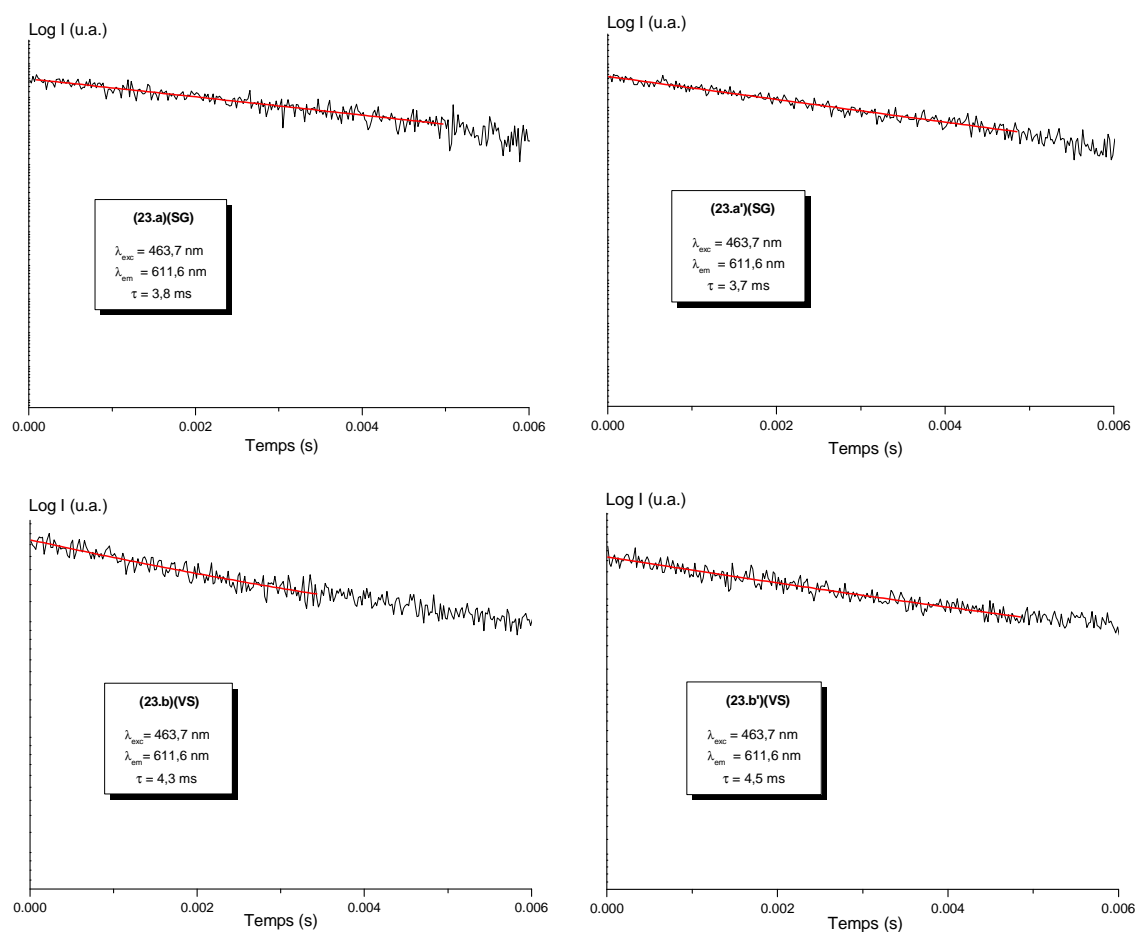
**Tableau III-5:** Position des différentes transitions d'excitation  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$  pour les composés  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{P}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$  synthétisés par voie solide ( $T = 300 \text{ K}$ ).

Echantillon	Longueur d'onde (nm)	Energie ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b><math>\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{P}_5\text{O}_{14}</math></b>	463,5	21574
	463,7	21564
	464,21	21542
	464,27	21539
	464,9	21509
<b><math>\text{EuP}_5\text{O}_{14}</math></b>	463,8	21562
	464,0	21552
	464,49	21529
	464,58	21525
	465,3	21493

## II. 2. 3- Déclins de la fluorescence

Les déclins de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les matériaux  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  ( $x = 0,05$  et  $0,1$ ) ont été enregistrés à température ambiante, après excitation directe dans le niveau  $^5\text{D}_2$ . Les figures III-23.a, a', b et b' donnent une représentation semi-logarithmique du profil des déclins.

Pour les deux concentrations en ions actifs choisies, les déclin sont tous exponentiels avec une constante de décroissance, de l'ordre de 3,8 ms pour les phases sol-gel et 4,4 ms pour les matériaux élaborés en voie solide. Comme nous pouvons le voir, ces valeurs sont invariables en fonction de la teneur en ions actifs mais dépendent fortement des conditions de synthèse. Comme dans le cas des ultraphosphates au gadolinium, l'influence des espèces OH est probablement à l'origine de ce phénomène.



**Figure III-23:** Représentations semi-logarithmiques des profils de déclin de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les matrices  $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}$  (5%, 10%) élaborées par le procédé sol-gel (23.a, a') et par voie solide (23.b, b').

## II. 2. 4- Effet de la concentration en ion $\text{Eu}^{3+}$ et de la température de synthèse sur les propriétés optiques des matériaux $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}$

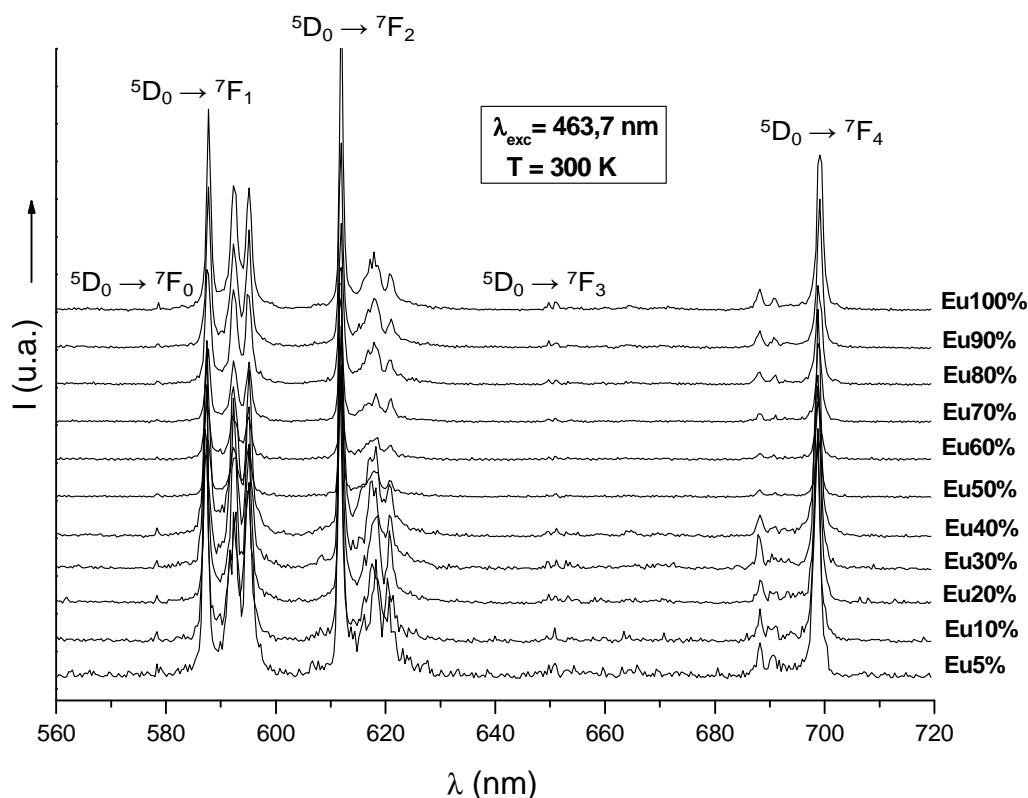
Les propriétés optiques des matériaux plus fortement dopés, de 20 à 100% en ions  $\text{Eu}^{3+}$ , possédant donc la formule  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  (avec  $x = 0,2-1$ ) ont également été

étudiées. Rappelons qu'il est possible d'obtenir une solution solide de substitution continue puisque  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$  possèdent la même structure cristalline. Nous reportons ci-après les résultats concernant uniquement les matrices élaborées par voie solide.

## II. 2. 4. 1- Effet de la concentration en ion $\text{Eu}^{3+}$

### a. Sur l'intensité de la fluorescence issue du niveau $^5\text{D}_0$

Les spectres d'émission enregistrés à 300 K pour les matrices élaborées par voie solide à 450°C dopées par des teneurs en ions europium trivalent allant de 20 à 100% sont présentés sur la figure III-24.

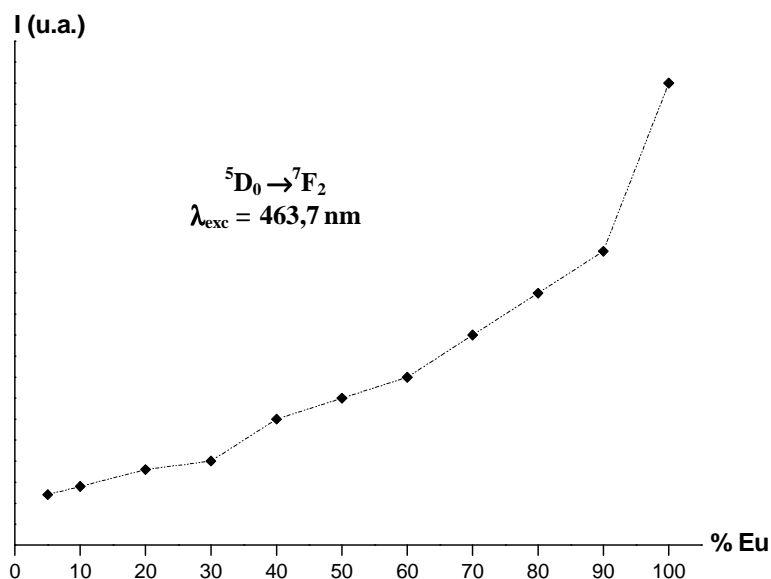


**Figure III-24:** Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans la matrice  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  élaborée par voie solide.

Comme cela était attendu, leur allure ne varie pas en fonction de la croissance du dopage et reste identique à celle caractéristique des matériaux moins concentrés. Les positions des transitions évoluent peu avec la concentration en ions actifs, dans tout le domaine de dopages 0–100%, sauf pour la composante à 587,2 nm de la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (cf. tableau III-4), qui apparaît à 587,8 nm dans  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ , les deux autres

composantes étant quasiment inchangées. On retrouve ici aussi l'influence du champ cristallin, qui se traduit par une modification d'allure des transitions DM.

D'après la figure III-25, la variation de l'intensité d'émission de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  en fonction de la concentration en ions  $\text{Eu}^{3+}$  à 300 K ( $\lambda_{\text{exc}} = 463,7 \text{ nm}$ ) suit une évolution croissante sur toute la gamme de concentrations. Nous notons donc qu'il y a une aucune extinction par concentration dans ces ultraphosphates.



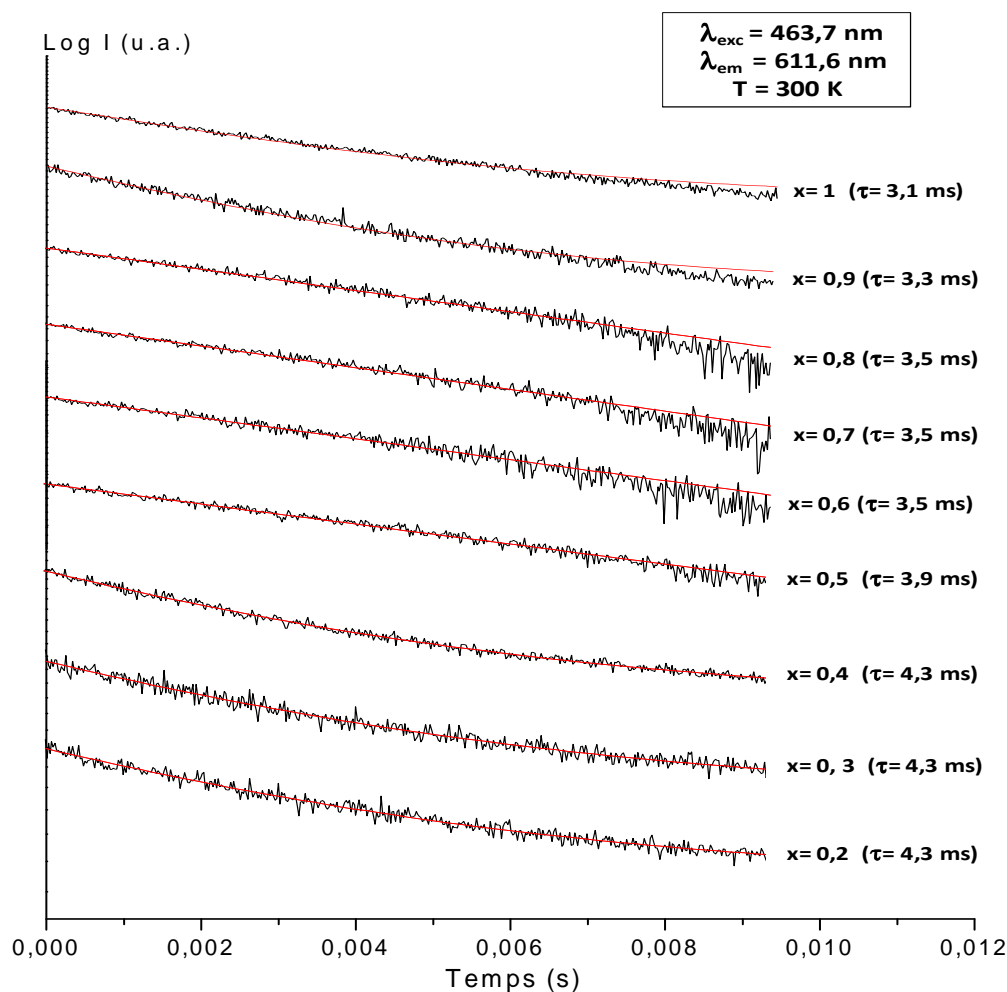
**Figure III-25:** Variation de l'intensité d'émission de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  en fonction de la concentration en ions  $\text{Eu}^{3+}$  à 300 K.

### b. Sur les déclins de la fluorescence

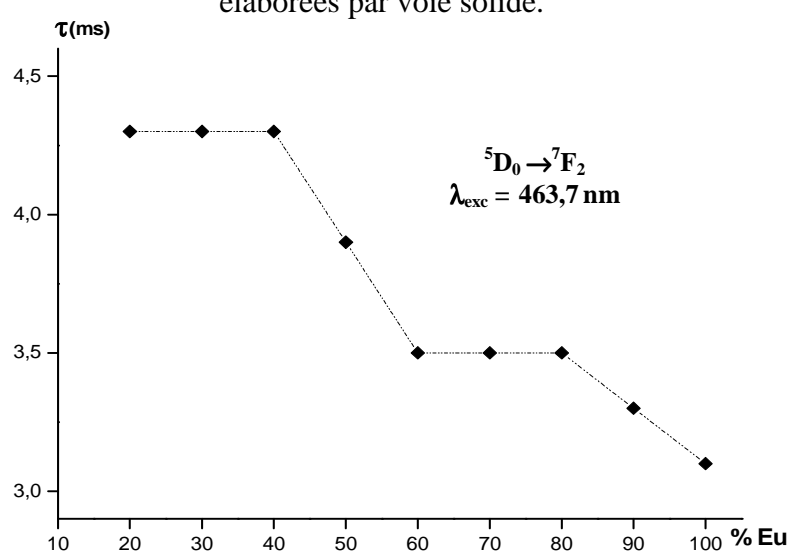
Sous excitation dans le niveau  $^5\text{D}_2$ , nous avons enregistré les déclins de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 463,7 \text{ nm}$ ) à la température ambiante (Figure III-26). Les déclins présentent une décroissance purement exponentielle sur le domaine de concentration en ions  $\text{Eu}^{3+}$  étudié. Nous avons reporté sur la figure III-27 la variation de la constante de temps  $\tau$  en fonction de la concentration en ion  $\text{Eu}^{3+}$  à température ambiante.

Nous observons une chute rapide de la valeur de  $\tau$  qui passe de 4,5 ms, pour les basses teneurs en ions  $\text{Eu}^{3+}$ , à 3,1 ms environ pour  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ . Une telle décroissance de la constante de temps, sur toute la gamme de concentrations, est probablement le signe d'un transfert d'énergie entre ions actifs. Dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas étudié plus précisément le mécanisme de transfert, mais notons toutefois qu'il ne s'accompagne pas d'une diminution de l'intensité de fluorescence (figure III-25).





**Figure III-26:** Représentations semi-logarithmiques des profils de déclin de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les matrices  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Eu}^{3+}$  (20% -100%) élaborées par voie solide.



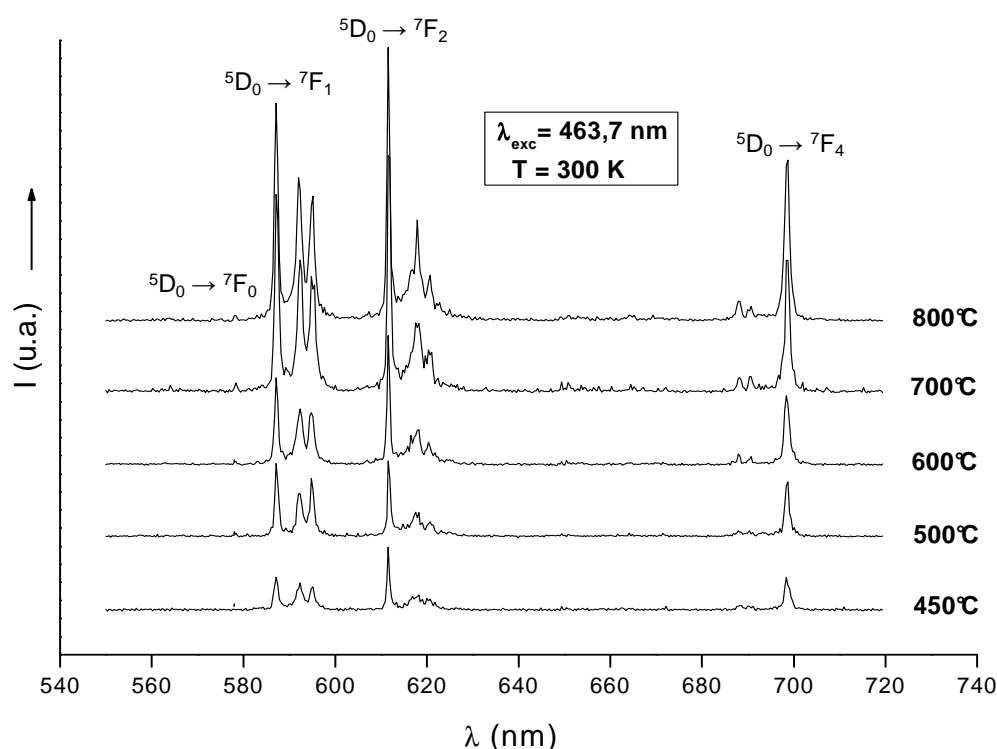
**Figure III-27:** Variation des constantes de déclin de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  en fonction de la concentration en ions  $\text{Eu}^{3+}$  à 300 K.

### II. 2. 4. 2- Effet de la température de synthèse

Comme nous l'avons vu au chapitre II, la matrice  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  élaborée par voie solide présente un domaine de stabilité qui s'étend de  $450^\circ\text{C}$  à  $800^\circ\text{C}$ . Afin d'étudier l'effet de la température de synthèse sur les propriétés optiques, nous avons enregistré les spectres d'émission et les déclin de fluorescence des composés  $\text{La}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{P}_5\text{O}_{14}$  (20%Eu) calcinés à des températures comprises entre 450 et  $800^\circ\text{C}$ .

#### a. Sur l'intensité d'émission

Les spectres d'émission de la fluorescence de  $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}$  (20%) enregistrés à température ambiante sous excitation dans le niveau  $^5\text{D}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 463,7 \text{ nm}$ ) sont présentés sur la figure III-28. A noter que l'intensité d'émission a été normalisée dans ce schéma.



**Figure III-28:** Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans la matrice  $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : 20\% \text{ Eu}$ , élaborée par voie solide à différentes températures de calcination.

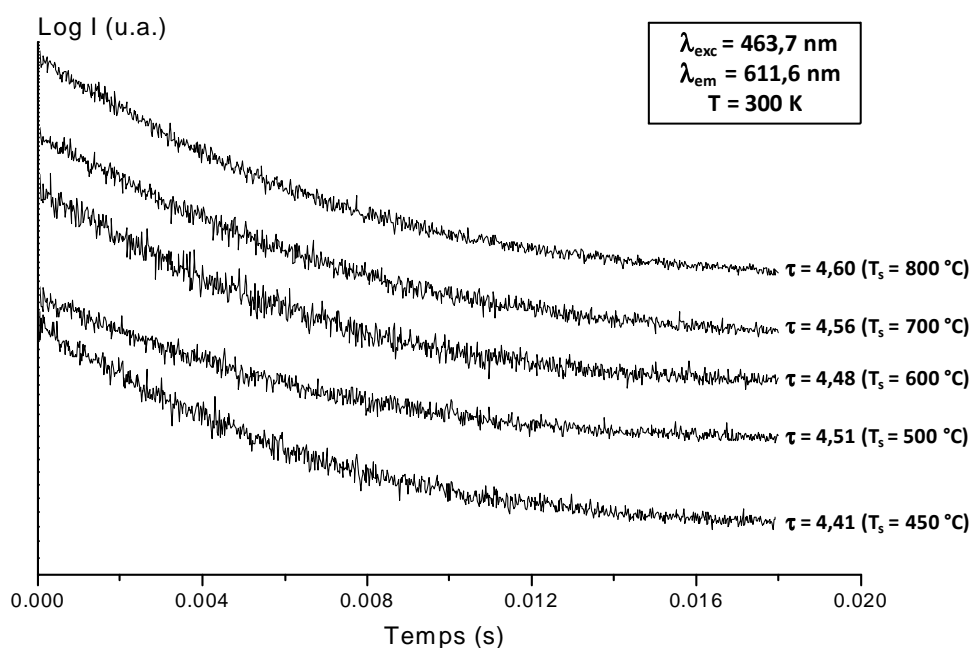
Les profils d'émission décrivent les changements d'intensité des raies d'émission  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 0-4$ ) en fonction de la température de synthèse. Nous observons que l'émission de fluorescence mesurée dans des conditions expérimentales similaires s'accroît

lorsque la température de chauffage augmente. Il est probable que cette augmentation de l'intensité émise par le matériau soit attribuée à un processus de densification d'une part, et à des effets de taille (granulométrie) de la poudre d'autre part. Des mesures de taille de grains en fonction de la température de calcination n'ont cependant pas été conduites pour confirmer ces assertions.

Notons que la largeur caractéristique des bandes d'émission de l'ion actif n'évolue pas en fonction de la température de synthèse, ce qui suppose qu'un état de cristallisation optimale est atteint dès la température de 450°C.

### b. Sur les déclin de la fluorescence

Les déclin de la fluorescence issue du niveau  $^5\text{D}_0$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  ont été mesurés, sous excitation sélective dans le niveau  $^5\text{D}_2$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 463,7 \text{ nm}$ ). Ces mesures réalisées sur les échantillons 20 % Eu calcinés à différentes températures sont reportées sur la figure III-29.



**Figure III-29:** Représentations semi-logarithmiques des profils de déclin de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans la matrice  $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}$  (20%) élaborée par voie solide à différentes températures de calcination.

On remarque que les échantillons calcinés à différentes températures présentent des déclins de nature mono-exponentielles avec une constante de déclin (de l'ordre de 4,5 ms) qui reste quasiment invariable. Cette observation montre que l'augmentation de la température de synthèse n'influe pas sur l'organisation structurale ou la distribution des centres émetteurs au sein de la matrice.

## **II. 3- Propriétés optiques de $\text{YP}_5\text{O}_{14}:\text{Eu}^{3+}$**

Les matrices dopées en ions  $\text{Eu}^{3+}$  ont été traitées à 450°C pendant 48 heures selon les protocoles décrits au chapitre II pour la voie solide et le procédé sol-gel.

### **II. 3. 1- Emission et excitation de la fluorescence**

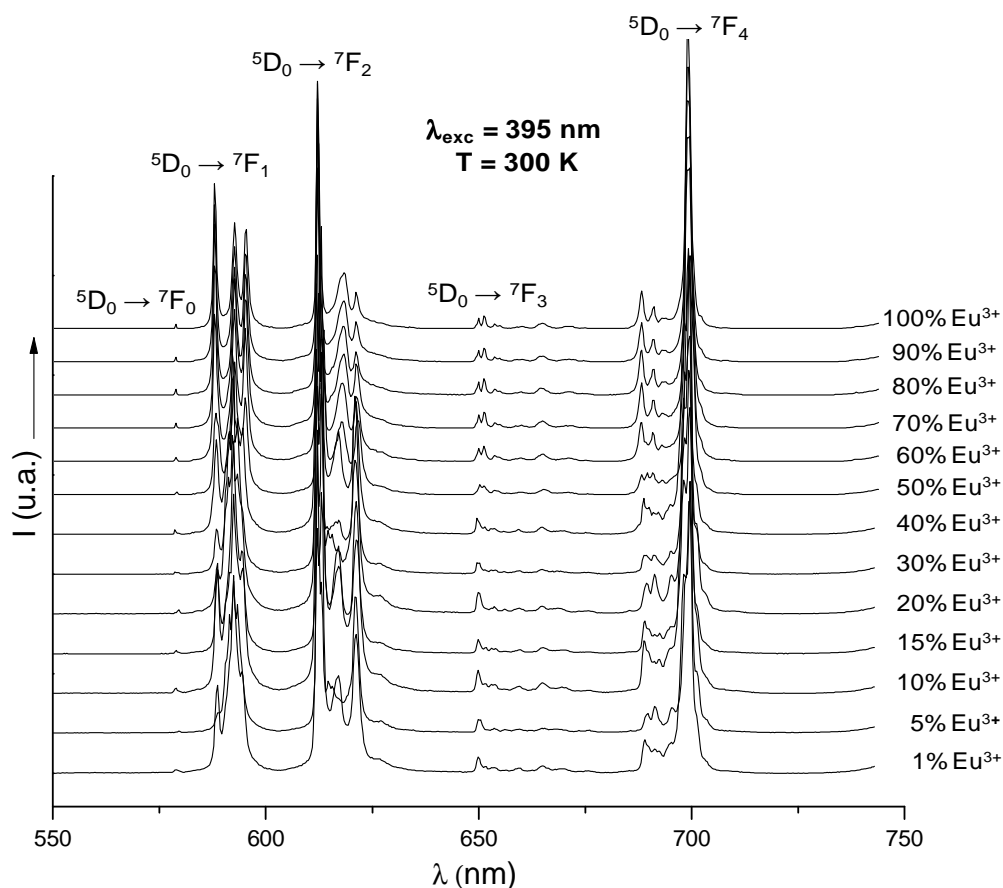
L'étude des propriétés optiques de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans la matrice  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  a été réalisée en utilisant la lampe au xénon et le laser à colorant.

#### **II. 3. 1. 1- Lampe au xénon**

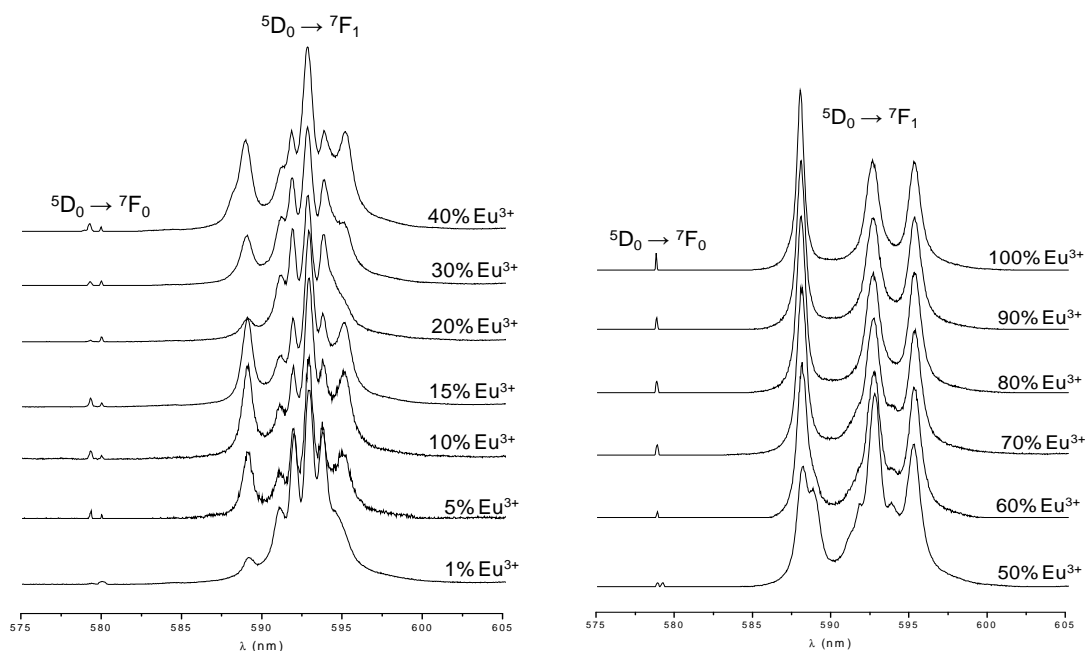
Nous avons enregistré les spectres d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les poudres  $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  préparés par voie solide pour les différentes valeurs de la fraction  $x$  en ions  $\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0,01$  à 1), sous excitation à 395 nm (niveau  $^5\text{L}_6$ ). Les résultats obtenus à température ambiante sont reportés sur la Figure III-30.

On observe de nouveau les bandes d'émission caractéristiques de la fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Comme pour les matériaux  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  étudiés précédemment, les transitions dipolaires électriques  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  et  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  présentent une intensité plus forte que celle des transitions dipolaires magnétiques, notamment  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ .

On peut d'ores et déjà noter que l'allure des transitions d'émission  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  et  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  et le nombre de composantes  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  sont modifiés en fonction du taux de dopage. Pour compléter ces informations, nous avons enregistré des spectres d'émission haute résolution à 300 K dans le domaine  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1}$ . La figure III-31 reporte ces spectres, pour les différentes teneurs en ions actifs.



**Figure III-30:** Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans la matrice  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  élaborée par voie solide, en fonction de la concentration en ions dopants.



**Figure III-31:** Spectres d'émission haute résolution des fluorescences  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  et  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les phases  $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  ( $x = 0,01-1$ ) élaborées par voie solide.

A partir de l'analyse de ces spectres, on peut dénombrer aisément deux transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  distinctes et six composantes pour la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ , dans la gamme de dopage de 1 à 50 % environ en ions  $\text{Eu}^{3+}$ . Pour de taux de dopage supérieur à 50% en ions actifs, les spectres d'émission se simplifient et l'on note uniquement une composante  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  et 3 raies pour l'émission  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ . Cette allure est comparable à celle observée pour les phases  $(\text{La}/\text{Gd})\text{P}_5\text{O}_{14}$ :  $\text{Eu}$ . De telles observations sont en bon accord avec les résultats de l'affinement structural présentés au chapitre I, qui confirment l'existence de deux sites cristallographiques de basse symétrie ( $\text{C}_2$ ) pour l'ion yttrium dans  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  monoclinique forme II. Pour les teneurs faibles à peu importantes, l'ion luminogène se répartit donc sur les deux sites cristallographiques possibles, tandis que, lorsque le dopage devient plus important, les matériaux dopés adoptent le modèle structural de  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$  (monoclinique forme I). On pourrait dans ce cas parler de phases  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$  dopées  $\text{Y}^{3+}$ .

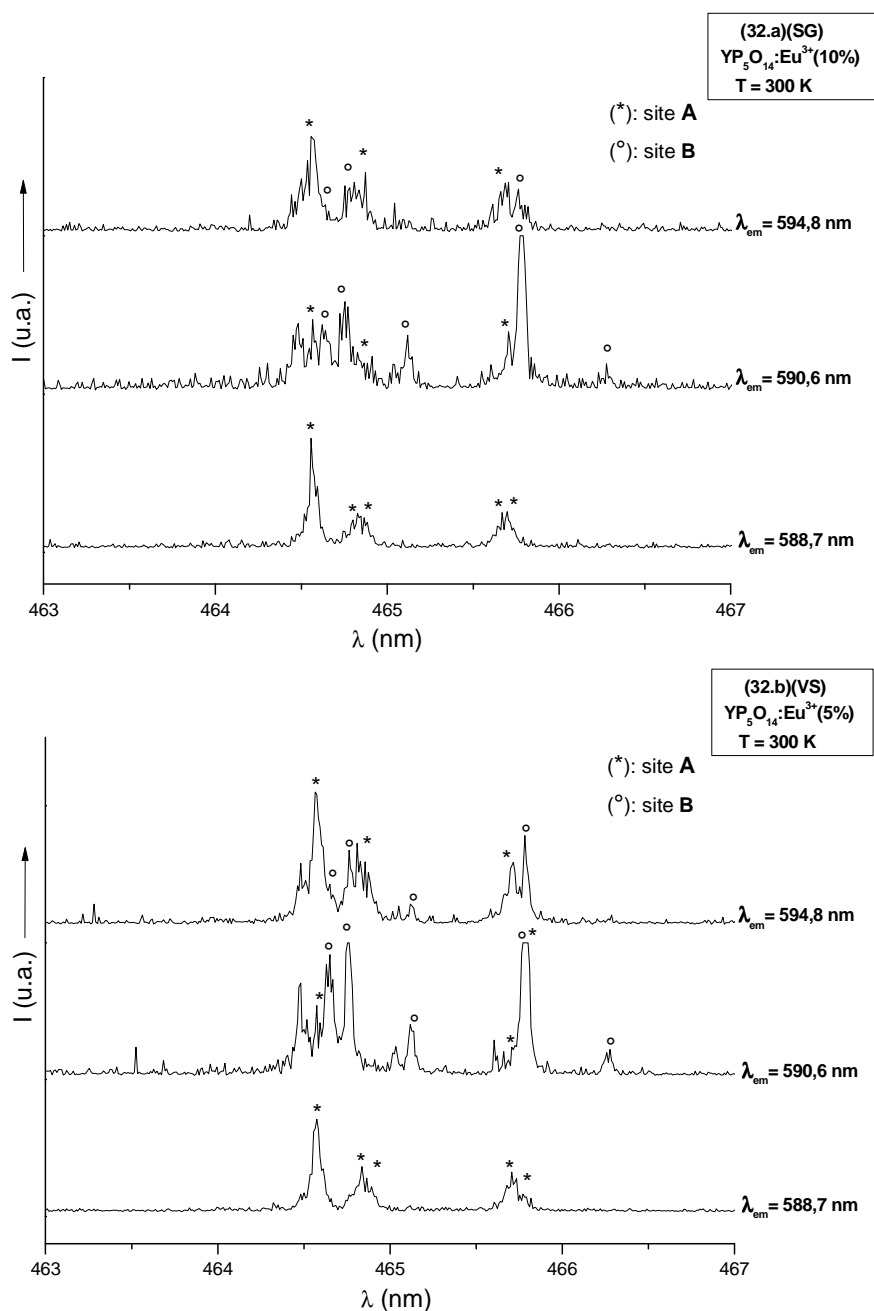
### II. 3. 1. 2- *Laser à colorant*

Les spectres d'émission, d'excitation et les déclins de fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les matrices  $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  ( $x = 0,01-1$ ) ont été enregistrés à température ambiante ainsi qu'à basse température (30 K) en utilisant le dispositif expérimental décrit en annexe II de ce mémoire.

#### a. **Excitation de la fluorescence**

Les spectres d'excitation de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  ont été enregistrés dans le domaine  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ , uniquement pour les matrices  $\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{P}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{Y}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{P}_5\text{O}_{14}$ , représentatives de la forme II de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ . Cette étude a été menée afin de déterminer avec exactitude la répartition spectrale de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans l'ultraphosphate d'yttrium, dans le domaine de longueur d'onde compris entre 462 nm et 470 nm. Ces spectres d'excitation ont été enregistrés pour toutes les longueurs d'onde relatives aux composantes Stark de la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ .

La figure III-32 reporte le résultat obtenu à 300 K en considérant les longueurs d'onde d'émission suivantes: 588,7 ; 590,6 et 594,8 nm pour les phases  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ : 10 %  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ : 5 %  $\text{Eu}^{3+}$  préparées respectivement par le procédé sol-gel et la voie solide. Ces résultats sont représentatifs de l'ensemble des spectres d'excitation que nous avons enregistrés.

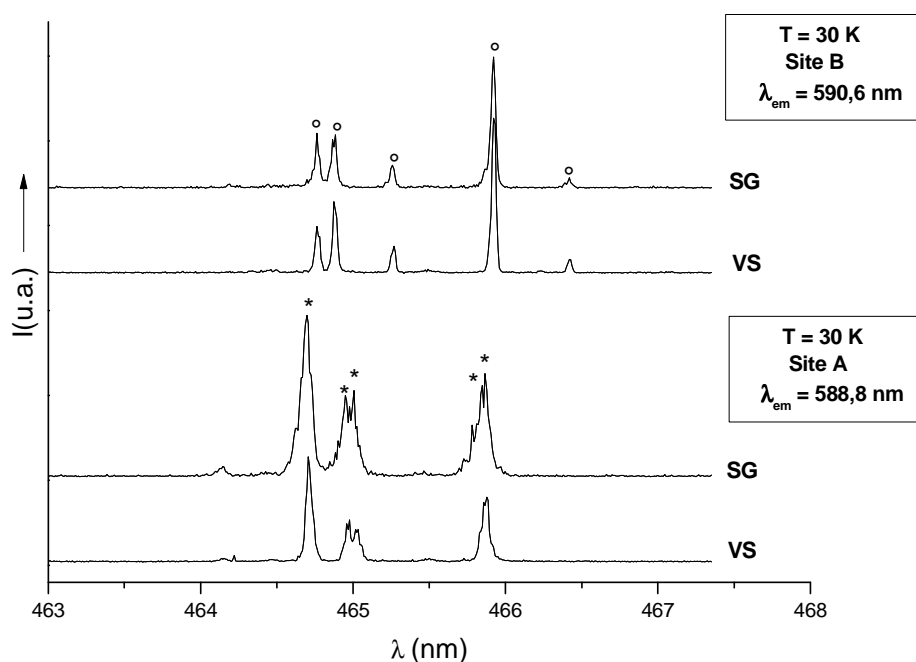


**Figure III-32:** Spectres d'excitation  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  de la fluorescence  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les matrices  $\text{Y}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{P}_5\text{O}_{14}$ , élaborée par le procédé sol-gel (32.a) et  $\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{P}_5\text{O}_{14}$ , élaborée par voie solide (32.b), à 300 K.

En fonction de la longueur d'onde d'émission sélectionnée, on observe parfois plus de cinq bandes d'excitation  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ , d'intensités variables, ce qui indique bien l'existence d'au moins deux sites cristalllographiques pour le cation trivalent dans l'ultraphosphate  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  obtenu par les deux protocoles de synthèse. Ce résultat est en bon accord avec la description structurale de la phase  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ .

Les lettres A et B labellisent les sites responsables des absorptions  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ . Seul le choix de la longueur d'onde d'émission 588,7 nm conduit à un spectre d'excitation simple relatif à un ion localisé dans un seul site (noté A). Pour les deux autres longueurs d'onde choisies, les raies caractéristiques des deux sites A et B se superposent ; on peut toutefois considérer à ce niveau de l'étude que la raie d'émission 590,6 nm est très probablement caractéristique du site B.

Afin de préciser la distribution spectrale des sites A et B, nous avons enregistré à plus basse température (30 K) les spectres d'excitation  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$  de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  dans les matrices dopées à 5% et élaborées par le procédé sol-gel et par la voie solide. La figure III-33 reporte le résultat obtenu en monitorant les longueurs d'onde d'émission 588,8 et 590,6 nm.



**Figure III-33:** Spectres d'excitation de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans le composé  $\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{P}_5\text{O}_{14}$  élaboré par les deux modes de synthèse (T = 30 K).

A basse température, nous obtenons un ensemble de spectres avec une résolution spectrale nettement supérieure à ce qui avait été obtenu à température ambiante. Il apparaît clairement, à l'issue de cette étude à basse température, que les ions actifs introduits sur les deux sites cristallographiquement différents de symétrie ponctuelle  $\text{C}_2$  conduisent à des profils spectraux différents ; on distingue aisément cinq raies pour la transition d'excitation  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$  pour chaque site observé pour les deux voies de synthèse. Les positions des



différentes raies d'excitation à 30 K relatives à la transition  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  pour chaque site, pour les échantillons élaborés par les deux procédés, sont consignées dans le tableau III-6. Aucune variation n'est notée avec la méthode de synthèse et les teneurs de dopage. Le tableau III-7 reporte les positions déduites de la figure III-32, à température ambiante.

**Tableau III-6:** Positions des différentes raies d'excitation relatives à la transition  ${}^7\text{F}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_0$  dans la matrice  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  élaborée par les deux protocoles de synthèse (30 K).

Transitions	Longueur d'onde (nm)		Energie ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	SG	VS	SG	VS
Site A	464,70	464,70	21519	21519
	464,95	464,95	21507	21507
	465,00	465,03	21505	21504
	465,80	465,80	21468	21468
	465,87	465,87	21465	21465
Site B	464,77	464,77	21516	21516
	464,88	464,88	21511	21511
	465,27	465,27	21493	21493
	465,92	465,92	21463	21463
	466,42	466,42	21440	21440

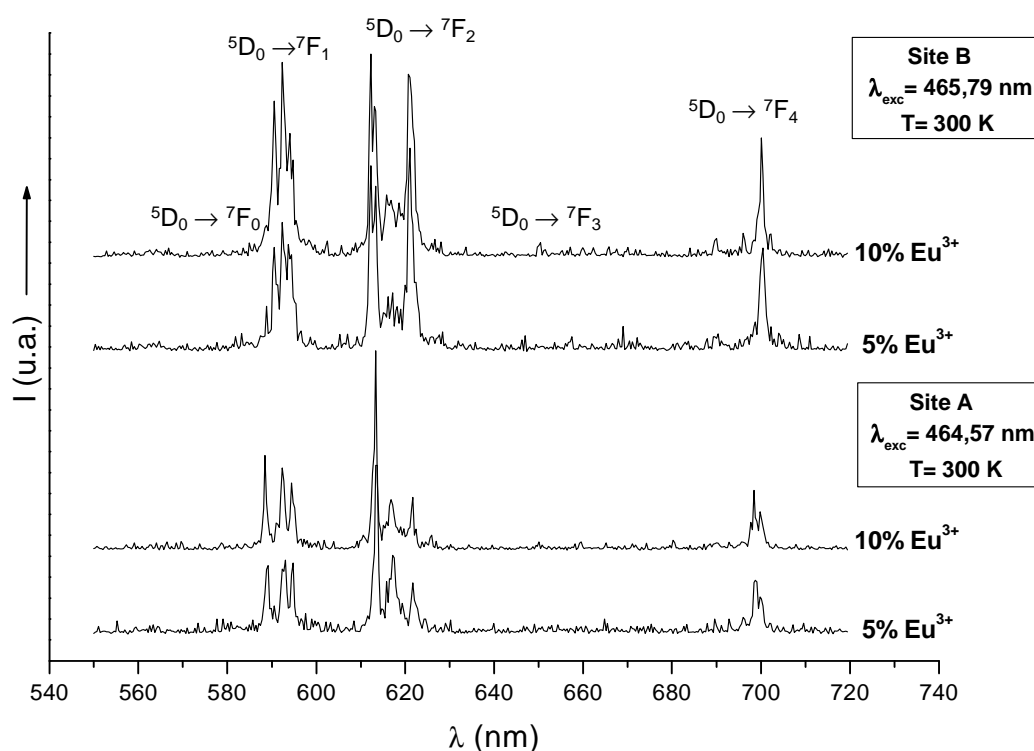
**Tableau III-7:** Positions des différentes raies d'excitation relatives à la transition  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  dans la matrice  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  élaborée par les deux protocoles de synthèse (300 K).

Transitions	Longueur d'onde (nm)		Energie ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	SG	VS	SG	VS
Site A	464,57	464,57	21525	21525
	464,77	464,77	21516	21516
	464,84	464,84	21513	21513
	465,72	465,72	21472	21472
	465,77	465,77	21470	21470
Site B	464,64	464,64	21522	21522
	464,77	464,77	21516	21516
	465,14	465,14	21499	21499
	465,79	465,79	21469	21469
	466,29	466,29	21446	21446

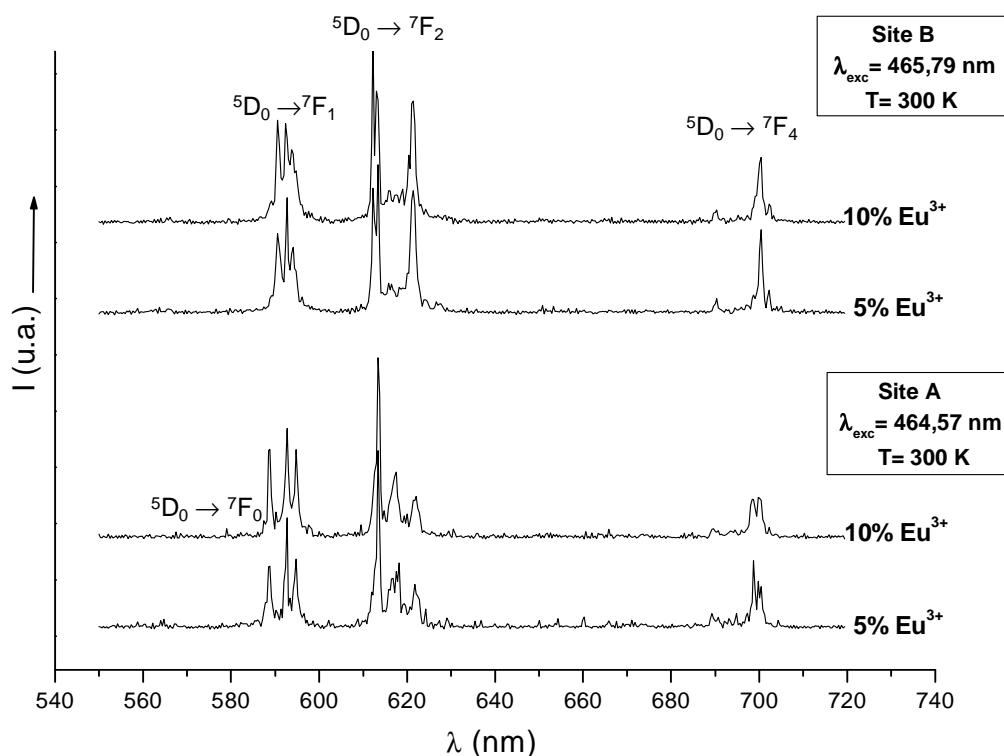
On remarque, lorsque la température est abaissée de 300 à 30 K, que les composantes des niveaux  ${}^5\text{D}_2$  pour les deux sites A et B sont décalées vers les petites énergies.

### b. Emission de la fluorescence

A la lumière des résultats obtenus à partir des spectres d'excitation reportés sur les figures III-32 et III-33 et afin de caractériser les deux sites A et B, nous avons enregistré les spectres d'émission à température ambiante et à basse température (30 K) pour les matrices dopées  $\text{YP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}$  en excitant sélectivement dans les deux niveaux  $^5\text{D}_2$ . Les figures III-34 et III-35 reportent respectivement les résultats obtenus pour les composés  $\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{P}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{Y}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{P}_5\text{O}_{14}$  élaborés par le procédé sol-gel et la voie solide, à température ambiante.



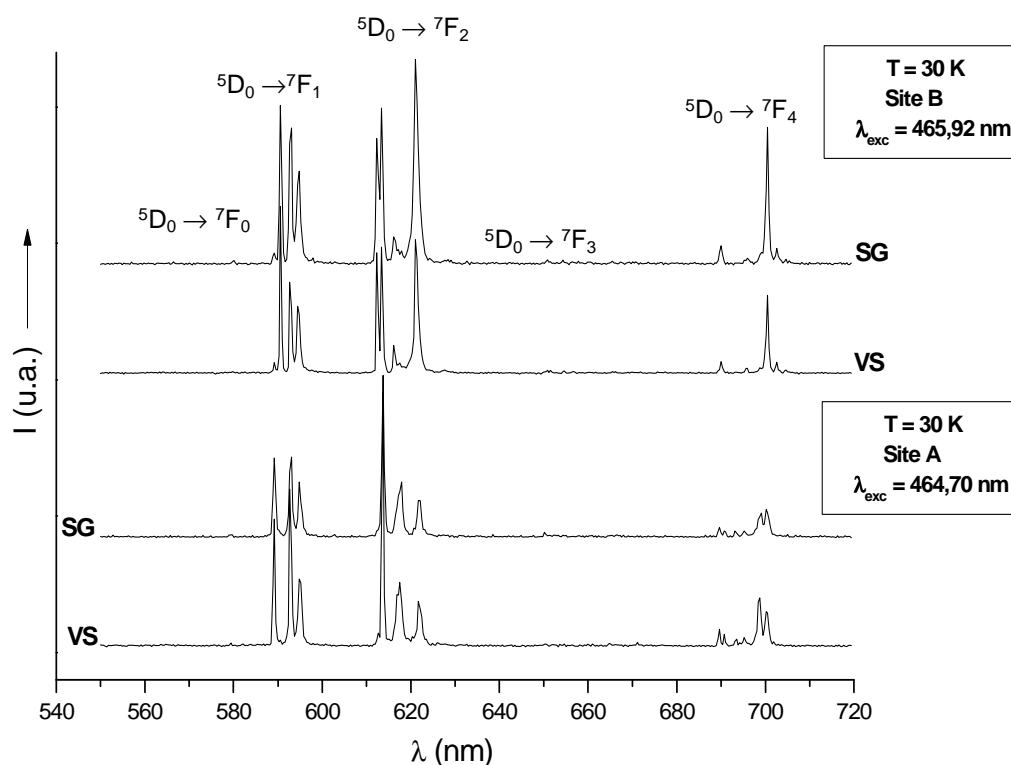
**Figure III-34:** Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les matrices  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  élaborées par le procédé sol-gel (5 et 10%  $\text{Eu}^{3+}$ ).



**Figure III-35:** Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les matrices  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  élaborées par voie solide (5 et 10%  $\text{Eu}^{3+}$ ).

En fonction de la longueur d'onde d'excitation choisie, deux spectres d'émission issue des niveaux  ${}^5\text{D}_0$  et ayant des distributions spectrales bien définies sont mis en évidence. Nous pouvons noter que les profils spectraux évoluent peu avec le taux de dopage et avec la méthode de synthèse. Ces deux contributions confirment donc l'existence d'au moins deux sites cristallographiques de symétrie différente à 300 K. Notons que, en ce qui concerne le site B (excitation à 465,79 nm), le rapport d'intensité  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  est plus important que pour le site A (excitation à 464,57 nm), ce qui dénote que le site B est légèrement plus symétrique que le site A.

Une étude similaire a été menée à basse température (30 K) uniquement sur les matrices  $\text{YP}_5\text{O}_{14} : 5\% \text{Eu}^{3+}$  élaborées par les deux méthodes de synthèse. Les spectres d'émission correspondants sont présentés sur la figure III-36. De même qu'à température ambiante, les profils de l'émission enregistrés pour l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  localisé dans les deux sites A et B (excitation à 464,70 et 465,92 nm respectivement), en fonction de la méthode de synthèse, sont très comparables.

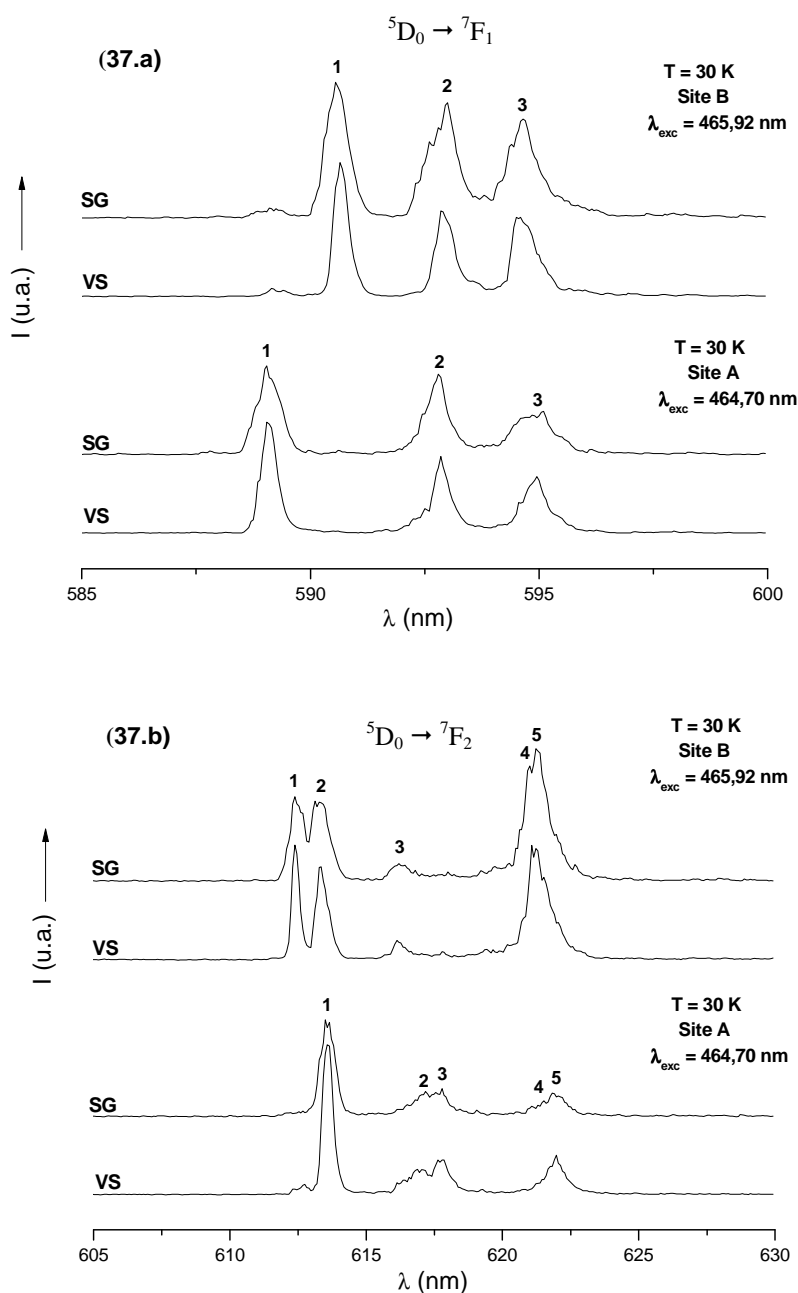


**Figure III-36:** Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les matrices  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ : 5 % Eu élaborées par voie solide et par méthode sol-gel ( $T = 30 \text{ K}$ ).

Afin de préciser la distribution spectrale des sites A et B, nous avons analysé à  $30 \text{ K}$  l'émission de la fluorescence en effectuant une excitation en résonance avec les transitions  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ . Les spectres d'émission relatifs aux transitions et  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  ont été sélectionnés et sont présentés sur la figure III-37 pour les matrices  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ : 5%  $\text{Eu}^{3+}$  élaborées par le procédé sol-gel et la voie solide.

A partir de l'analyse de ces spectres, on peut dénombrer aisément pour les sites A et B trois transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ . Les positions de ces trois raies, relativement différentes selon la contribution étudiée, confirment que les ions  $\text{Eu}^{3+}$  occupent deux sites ayant des environnements différents dans l'ultraphosphate  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  à basse température.

Pour la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , l'attribution des contributions relatives au site A et au site B est plus délicate. Les deux contributions sont en effet plus difficiles à caractériser, toutefois il semblerait que cinq transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  se distinguent pour chacun des sites.



**Figure III-37:** Spectres d'émission des fluorescences  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (37.a) et  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (37.b) de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les phases  $\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{P}_5\text{O}_{14}$  élaborées par le procédé sol-gel et la voie solide pour les deux contributions A et B ( $T = 30 \text{ K}$ ).

Les positions des transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,2}$  relatives à chaque site sont reportées dans le tableau III-8 pour la matrice  $\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{P}_5\text{O}_{14}$  élaborée par le procédé sol-gel. Les positions sont sensiblement les mêmes pour le matériau dopé 5%  $\text{Eu}^{3+}$  préparé par voie solide. Remarquons en outre que les profils des spectres d'émission présentés ci-dessus ne

varient pas entre la température ambiante et 30K, si ce n'est des variations minimales de longueurs d'onde, démontrant que la structure cristallographique de l'ultraphosphate d'yttrium n'est pas modifiée dans cette gamme de température.

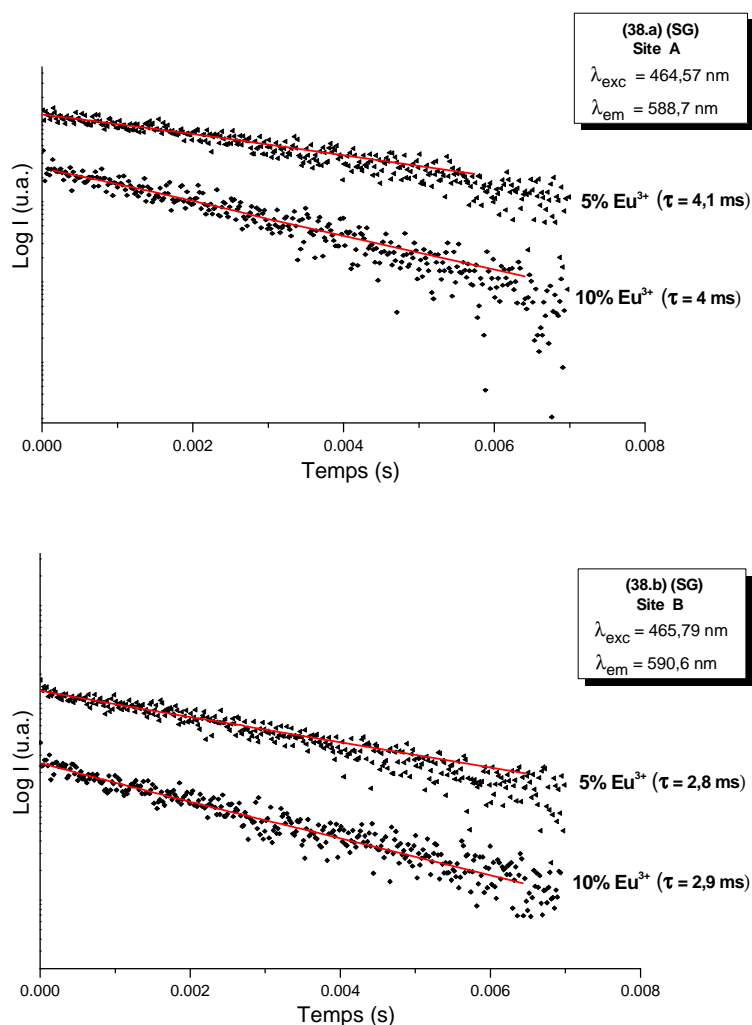
**Tableau III-8:** Positions des différentes transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-2}$  pour le composé  $\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{P}_5\text{O}_{14}$  synthétisé par le procédé sol-gel ( $T = 30 \text{ K}$ ).

Transitions	Sites	Site A		Site B	
		(nm)	( $\text{cm}^{-1}$ )	(nm)	( $\text{cm}^{-1}$ )
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$		579,15	17266,7	580,00	17241,4
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$		589,0	16977,9	590,6	16931,9
		592,8	16869,1	593,0	16863,4
		594,95	16808,1	594,65	16816,6
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$		613,57	16299,9	612,45	16327,8
		617,10	16204,8	613,27	16306,0
		617,77	16187,2	616,35	16224,5
		621,22	16097,3	619,80	16134,2
		621,90	16079,7	621,30	16095,3

### c. Déclins de la fluorescence

Sous excitation sélective dans le niveau  $^5\text{D}_2$ , nous avons analysé les déclins de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  pour chacune des contributions spectrales liées aux sites A et B, à 300 K, pour les matériaux 5 et 10 % Eu obtenus par chimie douce. A 30 K, seules les phases  $\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{P}_5\text{O}_{14}$  ont été étudiées. La figure III-38 représente les déclins de fluorescence enregistrés à 300 K pour les composantes de la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  situées à 588,5 nm et 590,6 nm. Ces valeurs sont caractéristiques respectivement du site A et du site B et sont sélectionnées grâce à une excitation sélective de la fluorescence émise par chaque site.

Pour les composés étudiés, les déclins sont purement exponentiels. Les constantes de décroissance temporelle correspondant aux sites A et B se situent respectivement au voisinage de 4 et 3 ms à 300 K pour le procédé sol-gel, pour les teneurs 5 et 10 % en ions  $\text{Eu}^{3+}$ . Ces durées de vie n'évoluent que très peu avec le taux de dopage. Notons que la différence de constante de temps de deux sites se traduit probablement par la différence de géométrie des sites Y1 et Y2 comme nous l'avons vu au cours du chapitre I. Les différents paramètres associés à chaque déclin mesuré sont donnés dans le tableau III-9.

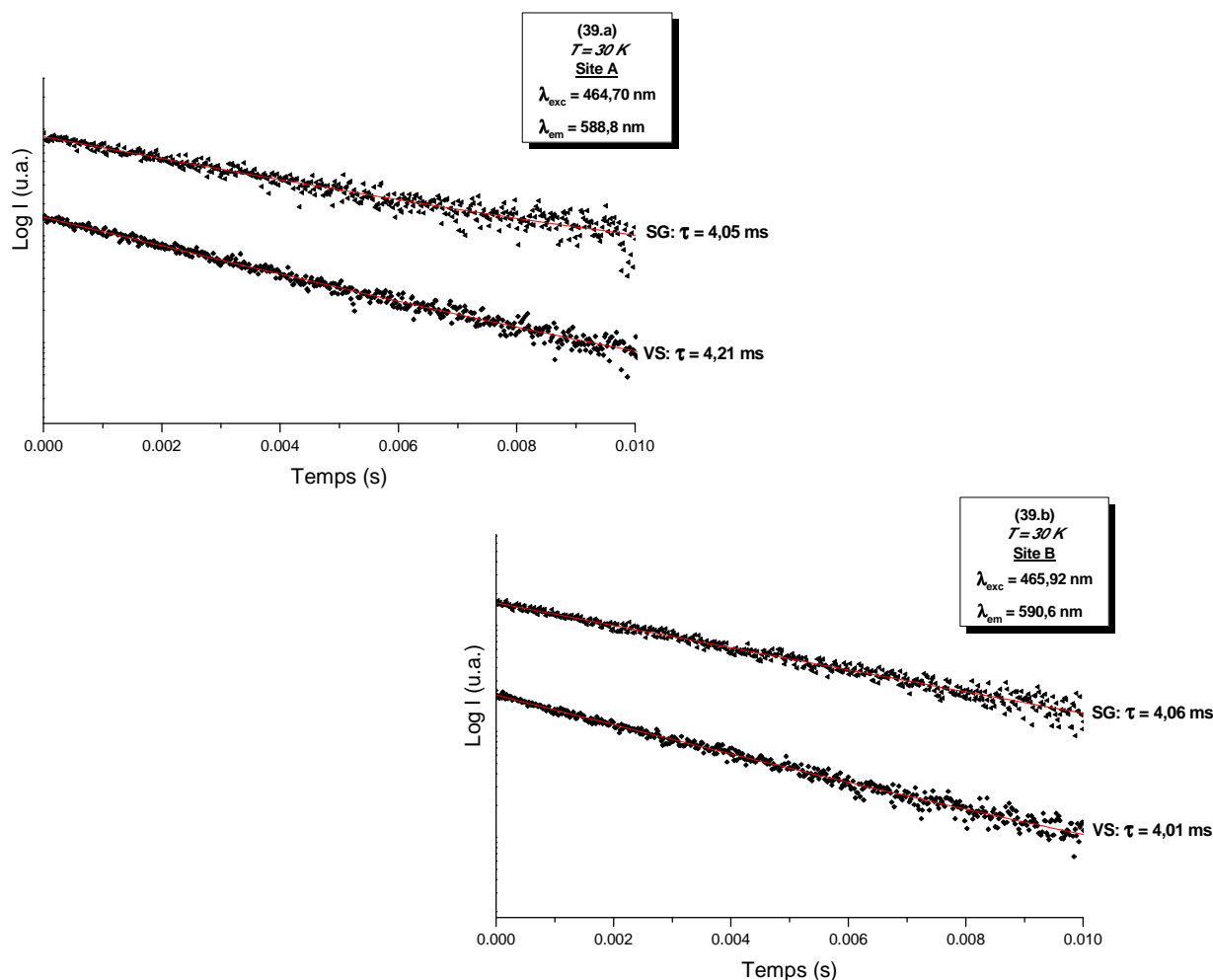


**Figure III-38:** Représentations semi-logarithmiques des profils de déclin de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les sites A et B des matrices  $\text{YP}_5\text{O}_{14}:\text{Eu}^{3+}$  (5% et 10%) élaborées par le procédé sol-gel à 300 K.

**Tableau III-9:** Caractéristiques des déclins de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les matrices  $\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{P}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{Y}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{P}_5\text{O}_{14}$  à 300 K.

			$\lambda_{\text{exc}} \text{ (nm)}$	$\lambda_{\text{em}} \text{ (nm)}$	$\tau \text{ (ms)}$
SG	5% $\text{Eu}^{3+}$	Site A	464,57	588,7	4,1
		Site B	465,79	590,6	2,8
	10% $\text{Eu}^{3+}$	Site A	464,57	588,7	4
		Site B	465,79	590,6	2,9

Les déclin de fluorescence de la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  au sein des échantillons dopés à 5% et élaborés par les deux protocoles de synthèse ont également été analysés à basse température (30 K). Les résultats sont présentés sur la figure III-39.



**Figure III-39:** Représentations semi-logarithmiques des profils de déclin de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  incorporé en sites A et B dans les matrices  $\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{P}_5\text{O}_{14}$  élaborées par le procédé sol-gel et par voie solide à 30 K.

A basse température comme à température ambiante, tous les déclin sont mono-exponentiels avec une constante de décroissance qui varie peu selon le mode de synthèse choisi. L'influence des ions OH, remarquée dans le cas des matériaux au gadolinium et au lanthane, ne se fait pas sentir pour les matériaux à l'yttrium. Remarquons enfin que, dans le cas du site A, les constantes de temps sont inchangées avec l'abaissement de la température, tandis que dans le cas du site B, une augmentation des valeurs numériques est constatée, donnant ainsi des valeurs similaires à celles caractéristiques du site A.

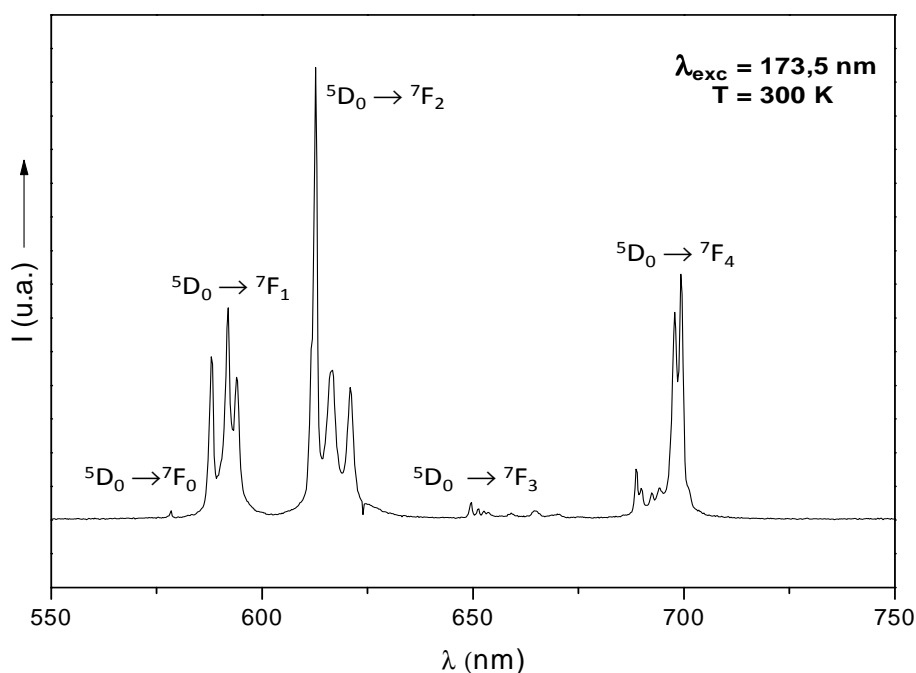


En résumé, nous avons pu mettre en évidence les réponses spectrales de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  en fonction de la température dans  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ .

### II. 3. 2- Etude dans le domaine VUV

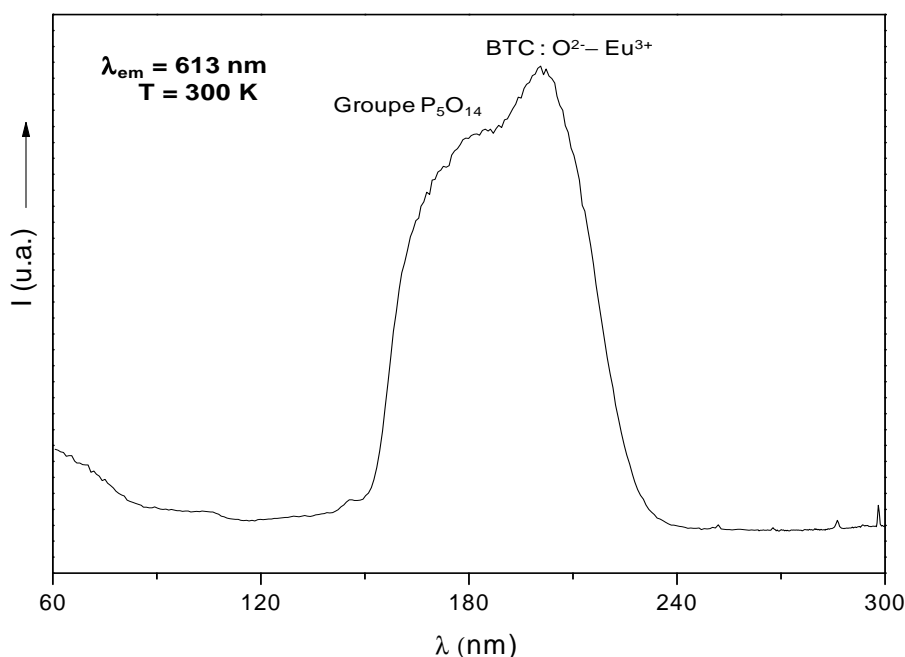
Les résultats de photoluminescence sous excitation VUV (synchrotron DESY, Allemagne), que nous allons présenter ici, concernent uniquement la matrice  $\text{YP}_5\text{O}_{14} : 5\% \text{Eu}^{3+}$  élaborée par la voie solide. Faute de temps, les échantillons de teneurs plus élevées ainsi que ceux préparés par voie sol-gel n'ont pas pu être testés.

Le spectre d'émission enregistré à température ambiante sous excitation à 173,5 nm est présenté sur la figure III-40. On retrouve sur ce spectre les signaux  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $j = 0-4$ ) déjà observés sous excitation dans les niveaux  $^5\text{D}_2$  ou  $^5\text{L}_6$  (voir figure III-34 par exemple, à température ambiante).



**Figure III-40:** Spectre d'émission enregistré à 300 K sous excitation à 173,5 nm, pour le composé  $\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{P}_5\text{O}_{14}$ .

L'enregistrement du spectre d'excitation de la fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans la matrice  $\text{YP}_5\text{O}_{14} : 5\% \text{Eu}^{3+}$  a été effectué en fixant la longueur d'onde d'émission à 613 nm (transition d'émission  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ). Le spectre obtenu est présenté sur la figure III-41.



**Figure III-41:** Spectre d'excitation de la fluorescence  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans le composé  $\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{P}_5\text{O}_{14}$ .

Comme dans le cas de la matrice  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  (voir figure III-11), on observe une large bande d'absorption localisée dans le domaine 160-240 nm. La bande centrée vers 200 nm correspond principalement à la bande de transfert de charge (BTC) tandis que l'excitation de la matrice phosphate se traduit par un épaulement vers 170-180 nm. De même que pour  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ , ce signal d'absorption coïncide parfaitement avec le signal d'émission caractéristique d'un plasma Ne-Xe. Il est à noter que le positionnement en énergie de cette bande multi-composantes est similaire à ce qui a été noté pour le matériau au gadolinium. L'influence de la structure cristalline n'est donc pas importante, tout au moins à ces niveaux d'énergie élevés, contrairement à celle de l'anion phosphaté. En effet, nous avons vu, d'après les résultats de la littérature, que l'anion ultraphosphate conduisait à des BTC et des bandes de matrice d'énergie élevée. Remarquons également, sur la figure III-41, des pics d'intensité extrêmement faible dans le domaine 250-300 nm ; il s'agit de transitions d'excitation intra-configuration 4f-4f de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Bien que nous ne les ayons pas attribuées avec précision, nous constatons que l'excitation dans la bande est nettement plus efficace que l'excitation dans les niveaux propres de l'ion actif, dans le domaine VUV.

### III- Matrices dopées au terbium trivalent

Contrairement à l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  précédemment étudié, le nombre de composantes pour chaque transition optique  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ , caractéristique de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$ , est souvent très élevé, à cause de la décomposition de chaque état en composantes Stark. Il n'est donc pas possible d'aborder la fluorescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  en terme de sonde locale. Nous exposerons ci-après les résultats de fluorescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  incorporé dans les différents ultraphosphates étudiés. Nous avons choisi de différencier les matrices en fonction de leur structure cristalline, forme I pour  $(\text{La}/\text{Gd})\text{P}_5\text{O}_{14}$  et forme II pour  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ . Dans ce dernier cas, le recouvrement entre niveaux d'énergie relatifs à chaque site étant important, les processus de thermalisation rapides permettent de considérer les propriétés d'émission de lumière comme issues d'un site unique qui moyenne les effets individuels. Notons ici que le mélange de colorants Rhodamine 610 – Rhodamine 640 permet d'atteindre l'état excité  $^5\text{D}_4$  de  $\text{Tb}^{3+}$  (cellule Raman, Anti-Stokes 1). De plus, la lampe à xénon a permis une excitation à 377 nm (transition d'absorption  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_3$ ) (voir annexe II).

#### III. 1- Luminescence de l'ion $\text{Tb}^{3+}$ dans les matrices $(\text{Gd}/\text{La})\text{P}_5\text{O}_{14}$

La luminescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dans les matrices  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  a été étudiée pour deux taux de dopage, 5 et 10%, à 300 K. Les ultraphosphates dopés en ions  $\text{Tb}^{3+}$  ont bénéficié de la même systématique d'étude que celle présentée pour l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ .

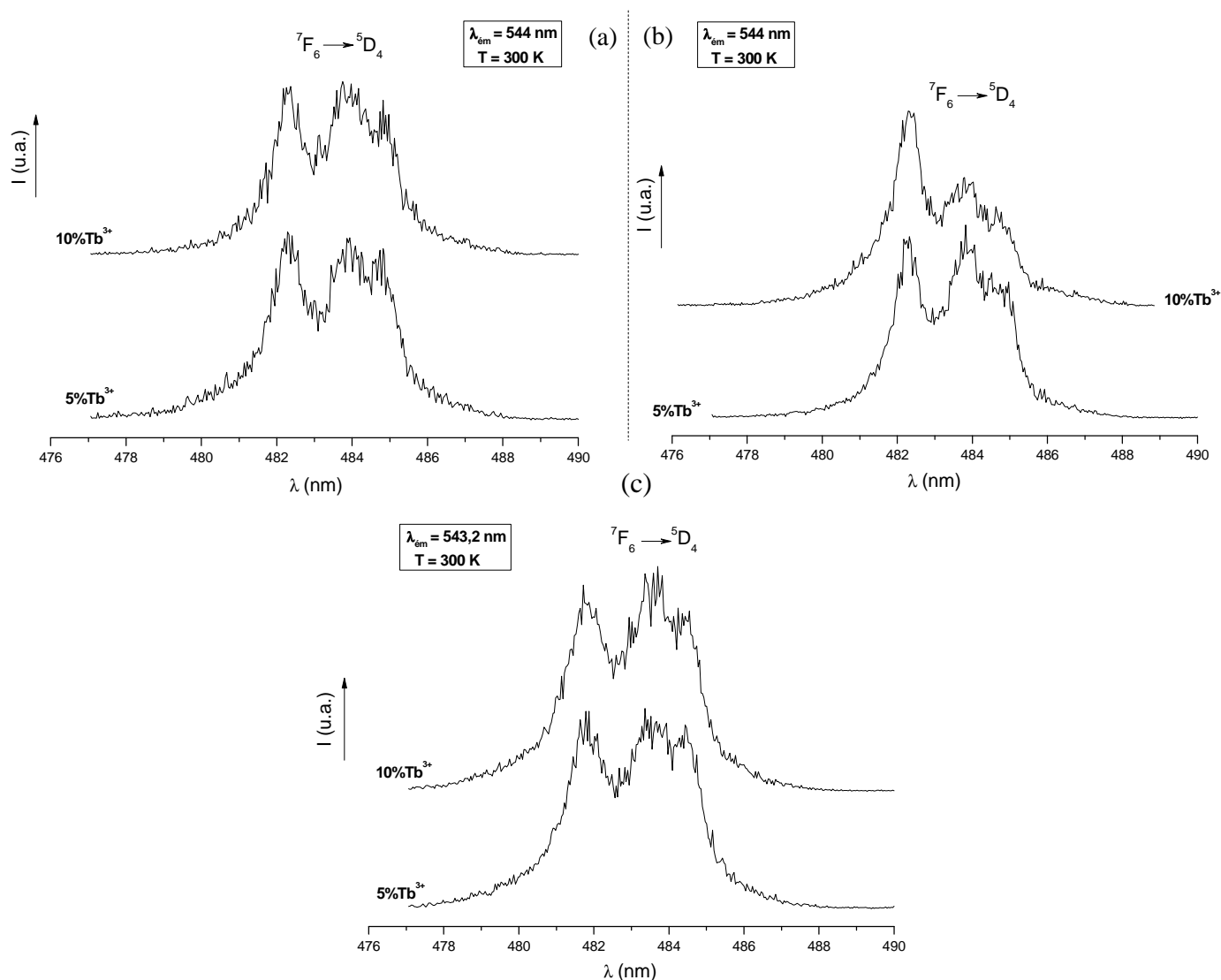
##### III. 1. 1- Excitation de la fluorescence

D'après la littérature<sup>41,42</sup>, la bande d'émission de la fluorescence la plus intense dans les composés dopés par l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  est celle correspondant à la transition  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  située vers 540-550 nm, ce qui confèrent aux matériaux correspondants une fluorescence verte. Les spectres d'excitation présentés au cours de cette partie et concernant les phases dopées à  $\text{Tb}^{3+}$  ont été enregistrés en fixant la longueur d'onde d'émission à 544 nm, qui correspond à la composante la plus intense de cette transition. Les spectres d'excitation enregistrés à 300 K pour les poudres  $(\text{Gd}/\text{La})\text{P}_5\text{O}_{14}$  élaborées par chimie douce et par voie solide et calcinées à 450°C pendant 30 heures sont présentés sur la figure III-42.

---

<sup>41</sup> K. Tonooka, O. Nishimura, J. Mater. Sci., **34** (1999) 5039-5044.

<sup>42</sup> D.J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent, J.L. Glasper, Solid State Commun., **36** (1980) 691-693.



**Figure III-42:** Spectres d'excitation  $7F_6 \rightarrow 5D_4$  de la fluorescence  $5D_4 \rightarrow 7F_5$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dans les matrices  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+}$  (5%, 10%) élaborées par le procédé sol-gel (a) et la voie solide (b) et dans  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+}$  5% élaboré par la voie solide (c) ( $T = 300 \text{ K}$ ).

Ces spectres sont caractérisés par une large bande d'absorption, contenant plusieurs composantes au sein de laquelle on peut distinguer trois signaux situés à des longueurs d'onde comparables pour les deux types d'échantillons : 482,3, 483,9 et 484,8 nm par exemple pour la poudre  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  SG dopée à 5% en terbium trivalent. Ces signaux sont attribuables aux transitions  $7F_6 \rightarrow 5D_4$ <sup>43,44</sup>. Un dénombrement plus précis des transitions n'est pas possible à température ambiante. Nous avons reporté dans le tableau III-10 les

<sup>43</sup> G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer-Verlag, Berlin, 1994.

<sup>44</sup> D. Zakaria, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont II (1991).

positions des transitions d'excitation à 300 K pour les différents échantillons étudiés. Notons que, pour chaque matériau, le positionnement des bandes est indépendant de la teneur en ions actifs et du mode de synthèse. De même, l'allure des spectres d'excitation est indépendante de la nature du matériau; un décalage des spectres d'excitation vers les grandes énergies est toutefois remarqué pour les matériaux au lanthane. Ces résultats montrent que les matrices  $(\text{Gd}$  ou  $\text{La})\text{P}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}$  élaborées par le procédé sol-gel peuvent être excitées dans le bleu au même titre que ces homologues synthétisées par la voie solide.

**Tableau II-10:** Position des transitions d'excitation  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$  dans les phases  $(\text{Gd/La})\text{P}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}$ , à 300 K.

Phase	Longueur d'onde (nm)	Energie ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b><math>\text{Gd}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{P}_5\text{O}_{14}</math></b>	482,3	20734,3
	483,9	20667,0
	484,9	20624,6
<b><math>\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{P}_5\text{O}_{14}</math></b>	481,85	20752,5
	483,6	20678,4
	484,47	20640,9

### III. 1. 2- Emission de la fluorescence

Les spectres d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dans  $(\text{Gd/La})\text{P}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}$  ont été enregistrés à température ambiante en utilisant, soit le laser à colorants, soit la lampe à xénon (excitation dans le niveau  $^5\text{D}_3$ , le plus absorbant). Notons ici que le propos n'était pas d'étudier le transfert d'énergie  $\text{Gd} \rightarrow \text{Tb}$ ; nous n'avons donc pas cherché à atteindre les niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$ , pour les matériaux correspondants.

#### III. 1. 2. 1- Etude sous excitation UV

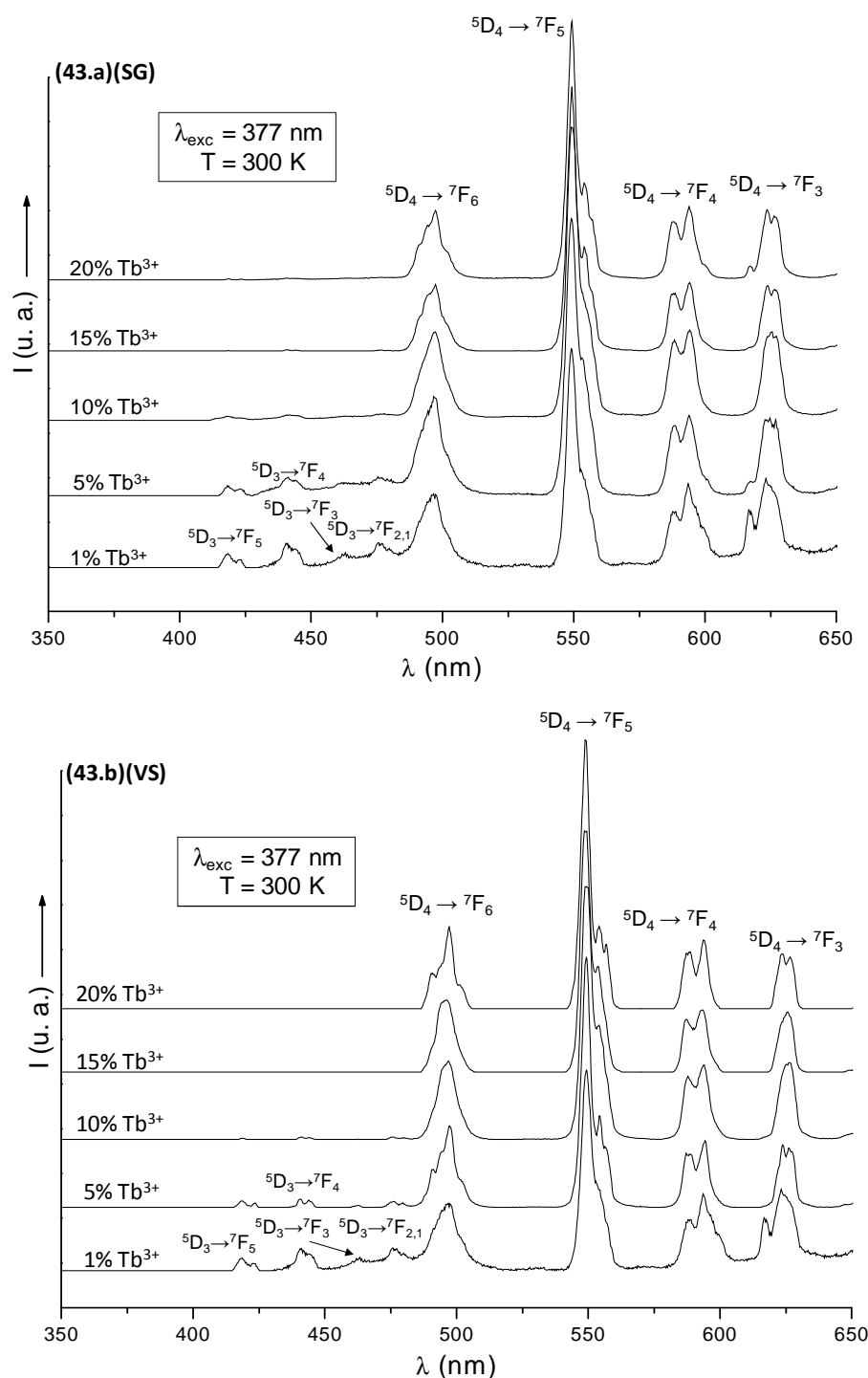
La fluorescence des ions  $\text{Tb}^{3+}$  est connue pour dépendre fortement de la concentration en ions dopants en raison notamment du phénomène de relaxation croisée<sup>42,45,46</sup>. Afin de mettre en évidence l'éventuelle influence de la concentration en ions  $\text{Tb}^{3+}$  sur la distribution spectrale, des spectres d'émission ont été enregistrés sous

---

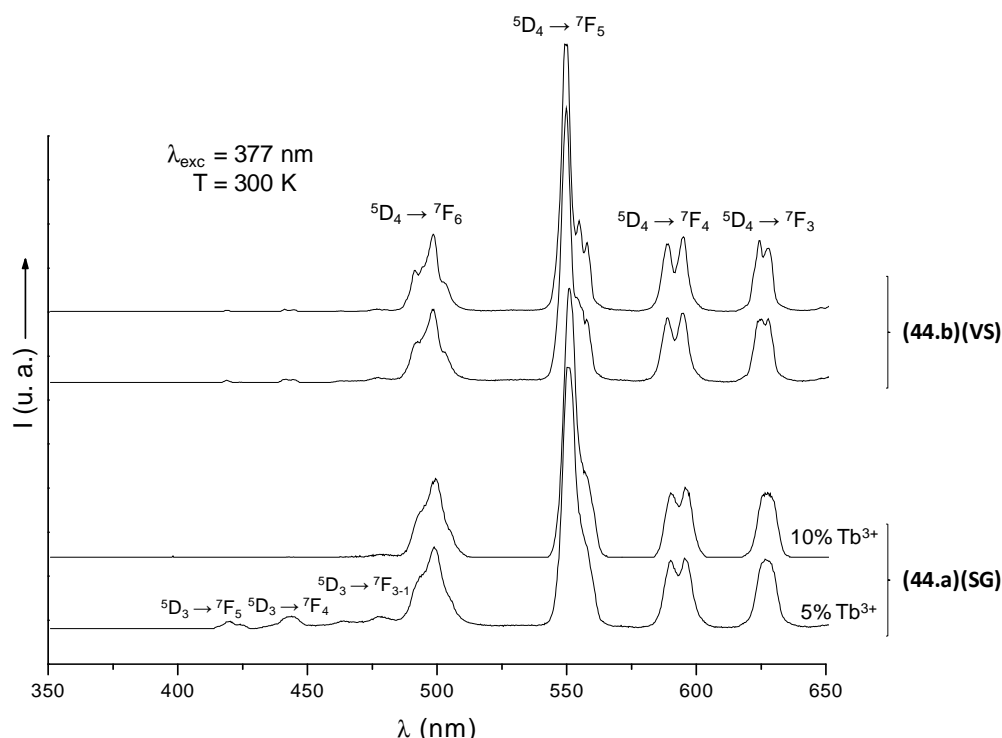
<sup>45</sup> W.F van der Weg, T.J.A. Popma, A.T. Vink, J. Appl. Phys., **57**(1985) 5450-5456.

<sup>46</sup> J.Y. Choe, D. Ravichandran, S.M. Blomquist, K.W. Kirchner, E.W. Forsythe, D.C. Morton, J. Lumin., **93** (2001) 119-128.

excitation à 377 nm (niveau  $^5\text{D}_3$ ) à l'aide de la lampe à xénon, pour les matrices  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  élaborées par le procédé sol-gel (Figure III-43.a) et la voie solide (Figure III-43.b), pour des taux de terbium allant de 1 à 20% molaires, ainsi que pour les matrices  $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Tb}$  (5 et 10%) élaborées par les deux protocoles de synthèse (Figure III-44).



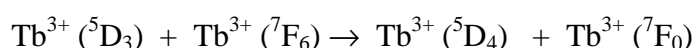
**Figure III-43:** Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dans  $\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  (avec  $x = 0,01 - 0,2$ ) élaborée par le procédé sol-gel (43.a) et la voie solide (43.b).



**Figure III-44:** Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dans les poudres  $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Tb}$  (5 et 10%) élaborée par le procédé sol-gel (44.a) et la voie solide (44.b) sous une excitation à 377 nm.

Sur les figures III-43 et III-44, on observe au-dessus de 480 nm les bandes d'émission de fluorescence  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 3-6$ ) caractéristiques de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$ <sup>43,47</sup>; la transition  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  donne lieu à la fluorescence la plus intense.

En ce qui concerne les poudres dopées à 1 et 5% en ions  $\text{Tb}^{3+}$ , pour les deux protocoles de synthèse, on observe dans la gamme 380-480 nm une émission bleue caractéristique des transitions d'émission  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 6-0$ ) quant la concentration en ions  $\text{Tb}^{3+}$  augmente, l'intensité de l'émission bleue diminue et disparaît quasi totalement lorsque la teneur en ions actifs est de 10%. Cette observation correspond au phénomène de relaxation croisée, mécanisme impliquant deux ions voisins et qui permet une relaxation non radiative du niveau  $^5\text{D}_3$  vers le niveau  $^5\text{D}_4$  selon l'équation suivante<sup>42,48</sup>:



Notons que la répartition spectrale n'évolue pas avec le taux de dopage et la voie de synthèse. Les spectres d'émission sont complexes à cause de l'éclatement des niveaux

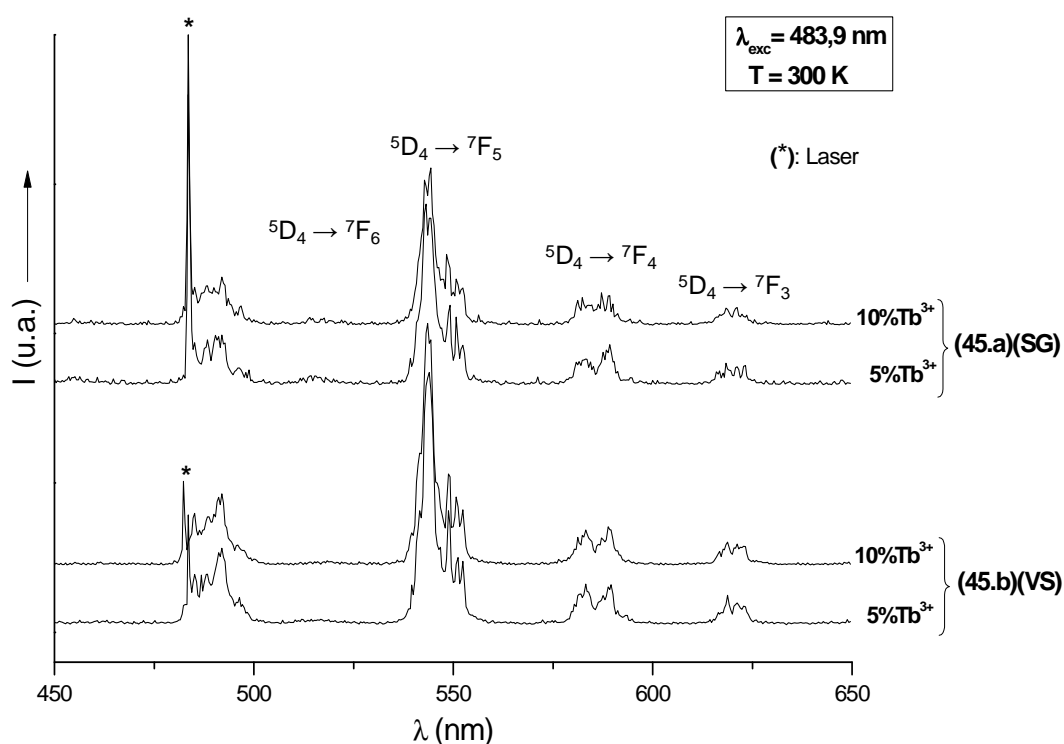
<sup>47</sup> G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, Appl. Opt., **2** (1963) 675-686.

<sup>48</sup> R.P. Rao, J. Electrochem. Soc. **150** (2003) 165-171.

$^5\text{D}_{3,4}$  et  $^7\text{F}_J$  ( $J = 0-6$ ), rendant un dénombrement précis des transitions d'émission difficile, même à basse température. Rappelons toutefois que les phases  $\text{GdP}_5\text{O}_{14} : 1-20\% \text{ Tb}$  ne présentaient aucune transformation structurale, sur cette gamme de concentrations, détectée par diffraction des rayons X (voir chapitre II).

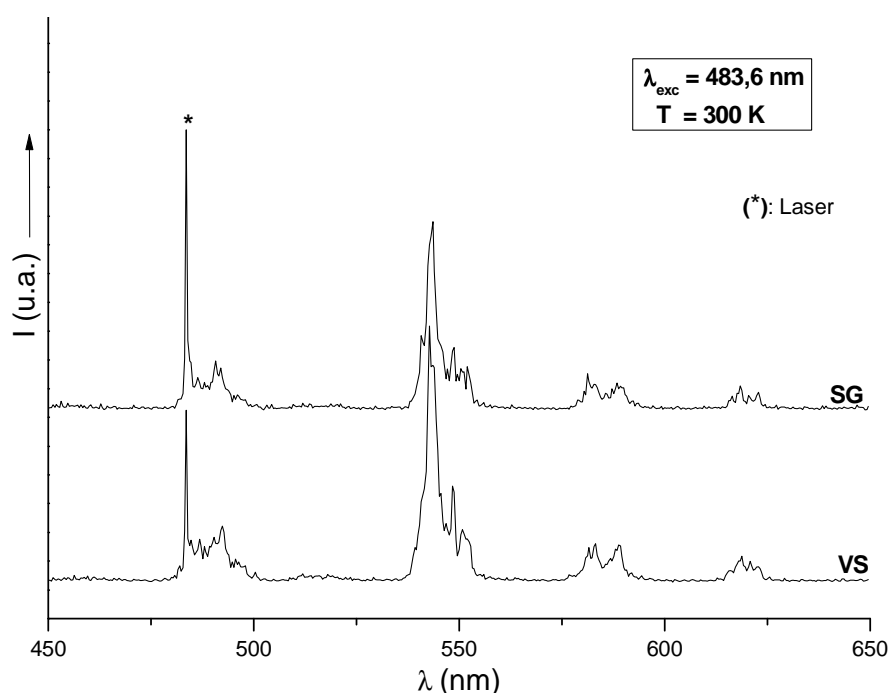
### III. 1. 2. 2- Etude sous excitation dans le niveau $^5\text{D}_4$

Une étude a été menée sous excitation sélective dans le niveau  $^5\text{D}_4$  à l'aide du laser YAG:  $\text{Nd}^{3+}$  à colorants. Les spectres d'émission enregistrés à 300 K pour les poudres  $\text{GdP}_5\text{O}_{14} : 5$  et  $10\% \text{ Tb}$  et  $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : 10\% \text{ Tb}$  élaborées par le procédé sol-gel et la voie solide sont présentés sur les figures III-45 et III-46.



**Figure III-45:** Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dans  $\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  (avec  $x = 0,05$  et  $0,1$ ) élaborées par le procédé sol-gel (45.a) et la voie solide (45.b).



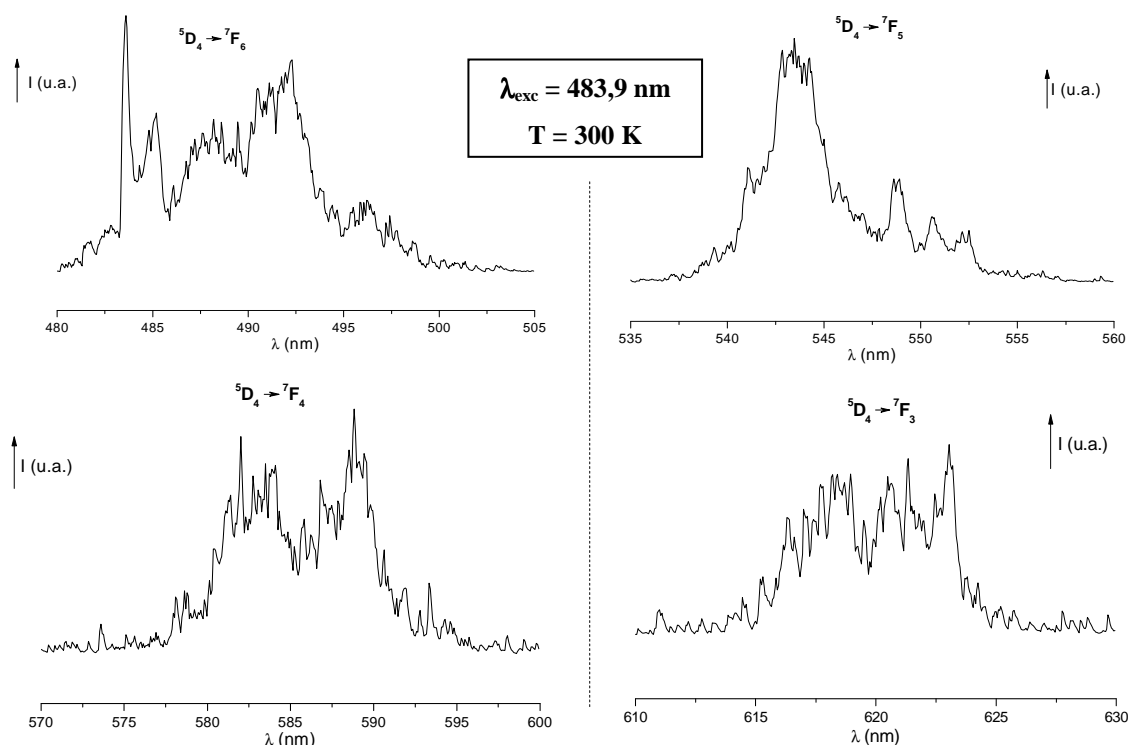


**Figure III-46:** Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dans le composé  $\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{P}_5\text{O}_{14}$  élaboré par le procédé sol-gel et la voie solide.

Comme cela a été observé avec les phases dopées  $\text{Eu}^{3+}$ , les spectres d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  sous excitation sélective dans le niveau  $^5\text{D}_4$  enregistrés pour les poudres élaborées par la voie sol-gel et par voie solide sont similaires, comme l'attestent les figures III-45 et III-46. On observe bien dans ce cas les principales transitions  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $j = 6-3$ ). Dans ces conditions d'excitation, aucune fluorescence issue du niveau  $^5\text{D}_3$  n'est observée. De plus, aucune modification de répartition spectrale n'est observée avec la composante du niveau  $^5\text{D}_4$  choisie pour l'excitation, ni avec la formulation chimique du matériau.

Notons également une faible diminution de l'intensité du signal d'émission des transitions  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  pour les poudres  $(\text{Gd}/\text{La})\text{P}_5\text{O}_{14}$  obtenues par chimie douce, comparativement à leurs homologues élaborés par la voie solide. Les poudres sol-gel sont grises, ce que nous avons pu relier à la présence de carbone graphitique, qui entraîne une extinction de la luminescence. Les poudres obtenues par chimie douce ne deviennent blanches qu'à température de calcination plus élevée, mais cette constatation s'accompagne d'un début de décomposition thermique des matrices ultraphosphates, rendant l'étude inutile.

Les spectres d'émission haute résolution ont été enregistrés pour chaque transition issue du niveau  $^5\text{D}_4$  dans la matrice  $\text{GdP}_5\text{O}_{14} : 10\% \text{Tb}^{3+}$  obtenue par la voie solide ; ils sont regroupés sur la figure III-47. Les longueurs d'onde et énergies correspondantes sont rassemblées dans le tableau III-11.



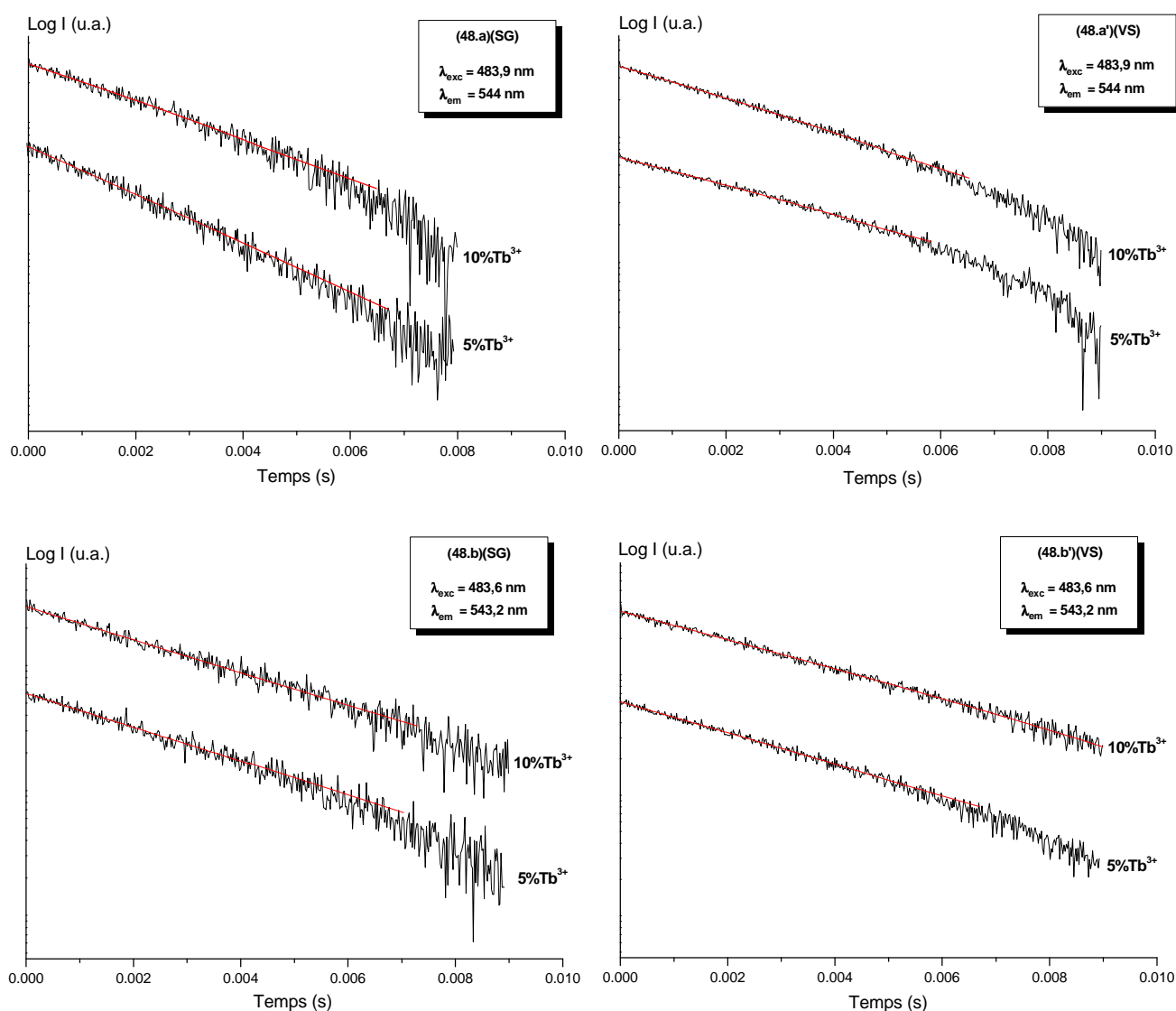
**Figure III-47:** Spectres d'émission haute résolution de la fluorescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  (bandes relatives aux transitions  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ) dans la phase  $\text{Gd}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{P}_5\text{O}_{14}$  élaborée par la voie solide.

**Tableau III-11:** Positions et attribution des différentes bandes d'émission de fluorescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  observées sur les spectres d'émission d'une poudre  $\text{GdP}_5\text{O}_{14} : \text{Tb}^{3+}$  (10%)

Transition $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$		Transition $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$		Transition $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$		Transition $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$	
$\lambda$ (nm)	$E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)	$E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)	$E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)	$E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
485,18	20610,9	541,04	18482,9	578,65	17281,6	616,28	16226,4
488,18	20484,2	543,51	18398,9	581,94	17183,9	618,37	16171,5
490,51	20386,9	545,74	18323,7	584,74	17101,6	620,53	16115,2
492,23	20315,7	548,86	18219,6	586,77	17042,4	621,33	16094,5
496,18	20153,9	550,58	18162,6	588,86	16981,9	623,06	16049,8

### III. 1. 3- Déclins de la fluorescence

Les déclins de fluorescence de la transition d'émission  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  ont été mesurés à température ambiante, sous excitation à 483,9 nm (phases Gd) et 483,6 nm (phases La), pour les échantillons dopés 5 et 10% en ions  $\text{Tb}^{3+}$ . La figure III-48 représente les déclins de fluorescence enregistrés sur les poudres  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}$  et  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}$  élaborées par les deux protocoles de synthèse. Les différents paramètres associés à chaque déclin mesuré sont donnés dans le tableau III-12.



**Figure III-48:** Représentations semi-logarithmiques des profils de déclin de la fluorescence  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dans les matrices  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+}$  (5%, 10%) (48.a, a') et  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+}$  (5%, 10%) (48.b, b') élaborées par les deux protocoles de synthèse.

**Tableau III-12:** Constantes de temps des déclins de la fluorescence  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dans les phases  $(\text{Gd/La})\text{P}_5\text{O}_{14}$  préparées par les deux protocoles de synthèse.

	Voie sol-gel (SG)	Voie solide (VS)
$\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ : $\text{Tb}^{3+}$ 5%	3,6 ms	3,7 ms
$\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ : $\text{Tb}^{3+}$ 10%	3,7 ms	3,5 ms
$\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ : $\text{Tb}^{3+}$ 5%	3,7 ms	3,7 ms
$\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ : $\text{Tb}^{3+}$ 10%	3,2 ms	3,4 ms

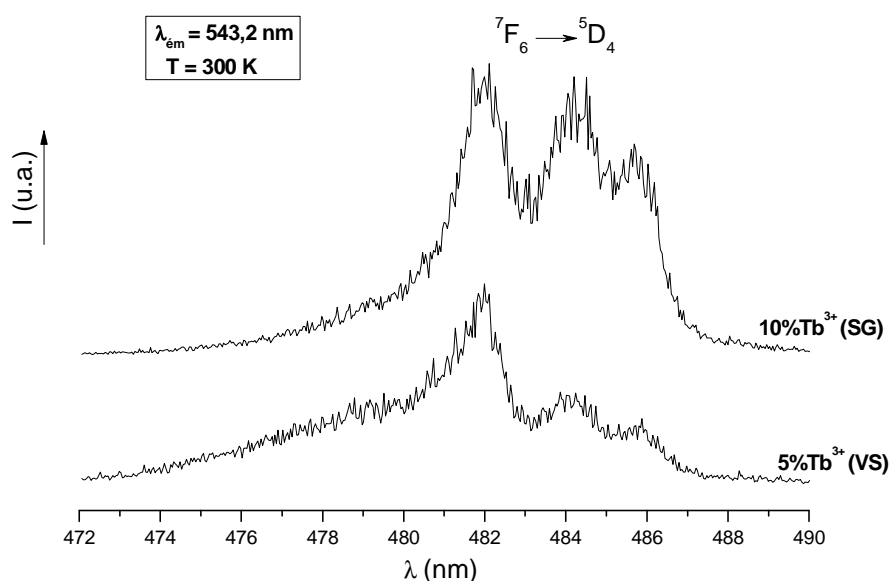
On remarque que tous les échantillons étudiés se caractérisent par un déclin de fluorescence mono-exponentiel, quelle que soit la longueur d'onde d'excitation choisie dans la bande  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$  et quelle que soit la longueur d'onde d'émission sélectionnée. De même que pour les déclins temporels enregistrés pour l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , les valeurs de durées de vie n'évoluent pas avec la teneur en ions actifs pour les matériaux élaborés par chimie douce, tandis qu'une petite diminution de la valeur de la constante de temps est notée pour les composés élaborés par réaction dans l'état solide. Ceci est à relier également à une meilleure dispersion des ions dopants lorsque le procédé sol-gel est mis en œuvre. Par contre, il n'y a aucune modification notable des constantes de temps en fonction du protocole de synthèse choisi.

### III. 2- Luminescence de l'ion $\text{Tb}^{3+}$ dans la matrice $\text{YP}_5\text{O}_{14}$

Les conditions d'enregistrement des spectres de fluorescence restent identiques à celles retenues pour l'étude des propriétés optiques des poudres d'ultraphosphate de lanthane et de gadolinium.

#### III. 2. 1- Excitation de la fluorescence

La figure III-49 représente les spectres d'excitation de la fluorescence  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$ , enregistrés à 300 K dans le domaine  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$  pour la poudre  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ : 10 %  $\text{Tb}$  élaborée par procédé sol-gel et la poudre  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ : 5 %  $\text{Tb}$  élaborée par voie solide, à 450°C.



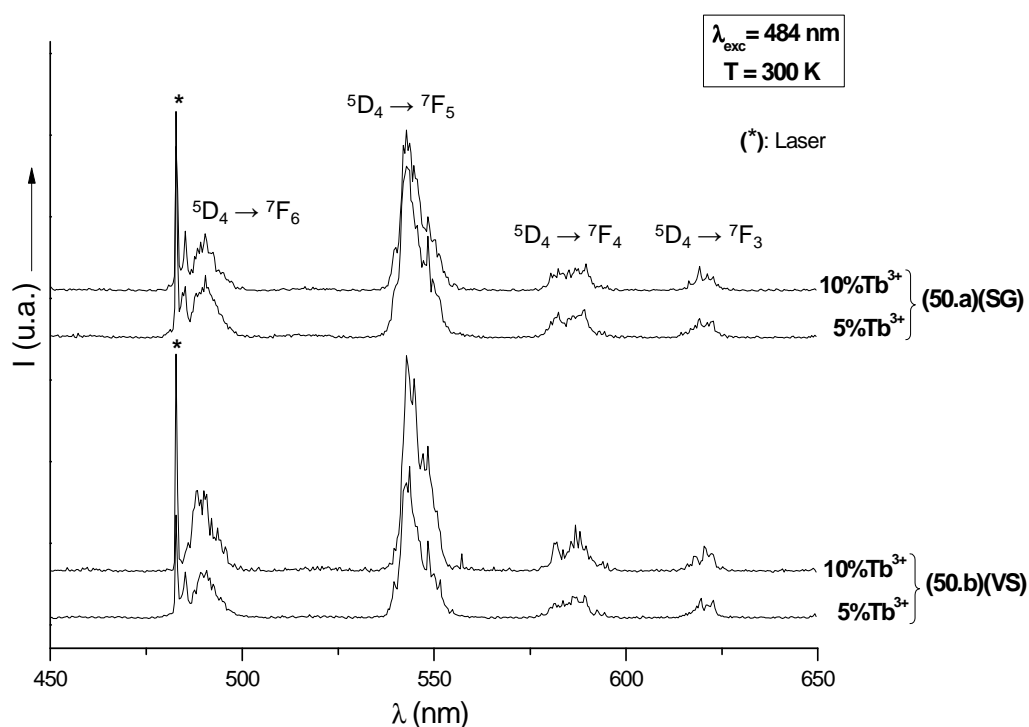
**Figure III-49:** Spectres d'excitation  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$  de la fluorescence  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dans la matrice  $\text{Y}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{P}_5\text{O}_{14}$  préparée par le procédé sol-gel et dans la phase  $\text{Y}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{P}_5\text{O}_{14}$  obtenue par la voie solide ( $T = 300 \text{ K}$ ).

On observe une large bande d'absorption centrée à 484 nm, contenant trois composantes détectables vers 482,7, 484,0 et 484,9 nm, pour les deux types d'échantillons choisis. L'allure de ces spectres d'excitation est tout à fait similaire à celle observée pour les composés  $(\text{Gd}/\text{La})\text{P}_5\text{O}_{14}$ , malgré une structure cristallographique différente dans le cas de la phase à l'yttrium (présence de deux sites possibles pour l'ion actif).

### III. 2. 2- Emission de la fluorescence

Les spectres d'émission enregistrés à 300 K sous excitation bleue pour des poudres  $\text{YP}_5\text{O}_{14} : \text{Tb}$  contenant les taux de 5 et 10% en ions  $\text{Tb}^{3+}$  élaborées par les deux protocoles de synthèse (SG et VS) sont présentés sur la figure III-50.

Aucun changement notable concernant les retombées du niveau  ${}^5\text{D}_4$  n'est observé sur les spectres d'émission en fonction du protocole de synthèse. L'intensité d'émission augmente sensiblement avec le taux de dopage, pour les deux modes de synthèse. De même que pour les ultraphosphates précédemment étudiés, la couleur grise des échantillons obtenus par chimie douce est à l'origine d'une chute, peu importante toutefois, de l'intensité émise par les phases  $\text{YP}_5\text{O}_{14} : \text{Tb}$ .



**Figure III-50:** Spectres de fluorescence de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dans les phases  $\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  ( $x = 0,05$  et  $0,1$ ) élaborées par le procédé sol-gel (50.a) et la voie solide (50.b) ( $T = 300$  K).

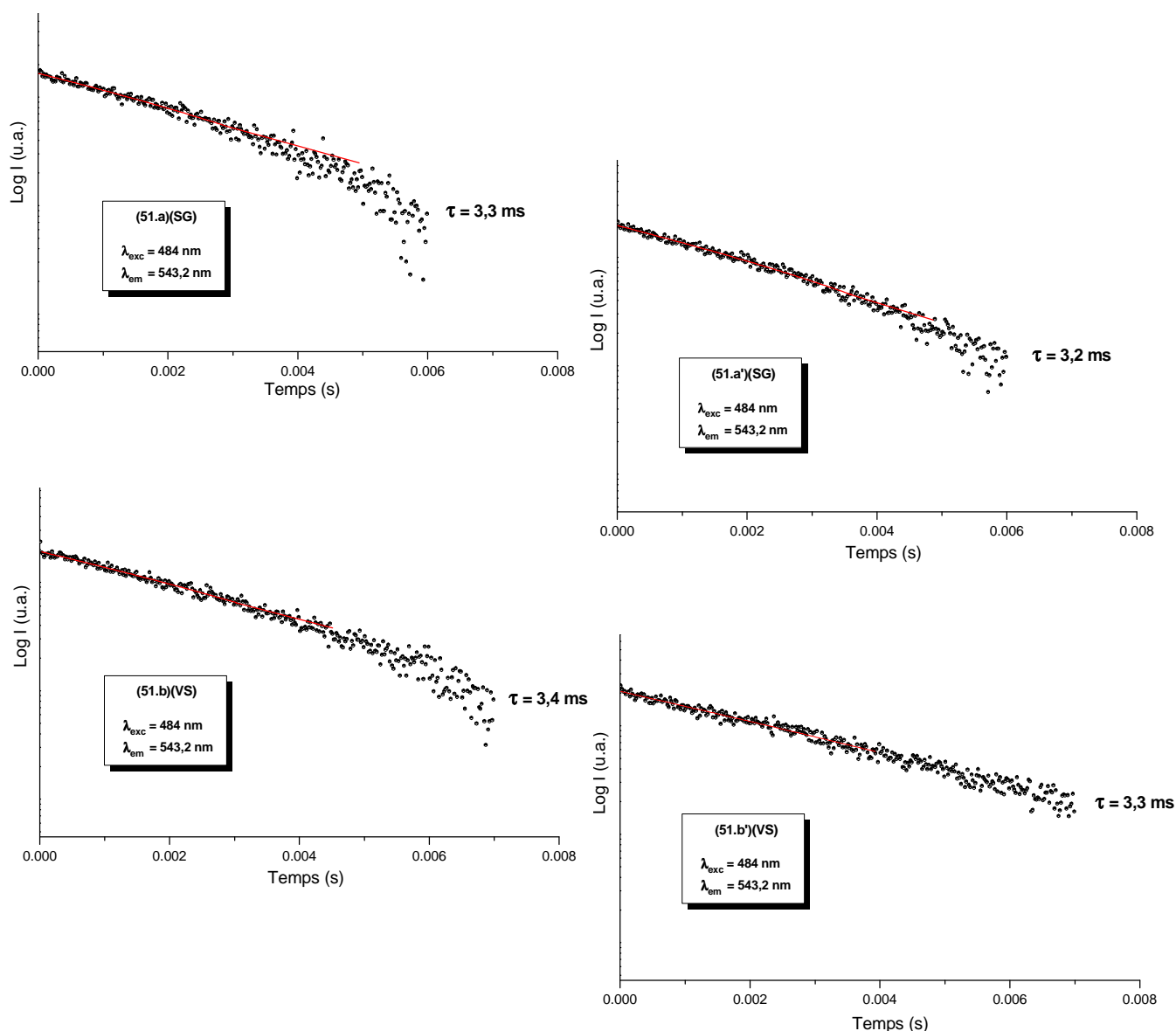
Les positions des transitions d'émission concernant la phase  $\text{Y}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{P}_5\text{O}_{14}$  élaborée par la voie sol-gel sont répertoriées dans le tableau III-13. Ces valeurs sont inchangées avec la teneur en ions actifs et la voie de fabrication des matériaux.

**Tableau III-13:** Transitions d'émission relatives à la fluorescence  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 6-3$ ) de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dans la matrice  $\text{Y}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{P}_5\text{O}_{14}$  élaborée par la voie sol-gel.

Transition $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$		Transition $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$		Transition $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$		Transition $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$	
$\lambda$ (nm)	E ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)	E ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)	E ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)	E ( $\text{cm}^{-1}$ )
485,26	20607,5	539,91	18521,6	582,37	17171,2	616,37	16224,0
487,95	20493,9	542,84	18421,6	586,01	17064,5	619,16	16150,9
488,79	20458,7	545,63	18327,4	589,26	16970,4	621,12	16099,9
489,49	20429,4	548,36	18236,2	-	-	622,70	16059,1
490,33	20394,4	549,68	18192,4	-	-	-	-

### III. 2. 3- Déclins de la fluorescence

Les déclins de fluorescence de la transition  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  pour les échantillons  $\text{Y}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{P}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{Y}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{P}_5\text{O}_{14}$  « SG » et « VS » ont également été analysés. Les résultats sont présentés sur la figure III-51. La décroissance est purement exponentielle et la constante de temps obtenue est de l'ordre de 3-3,5 ms ; elle ne diminue que très peu avec la concentration en ions actifs et diminue également faiblement dans le sens VS  $\rightarrow$  SG, tout au moins dans cette gamme de concentrations étudiées.



**Figure III-51:** Représentations semi-logarithmiques des déclins de fluorescence de la transition  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dans les matrices  $\text{YP}_5\text{O}_{14} : \text{Tb}^{3+}$  (5%, 10%) élaborées par le procédé sol-gel (51.a, a') et par voie solide (51.b, b') (T = 300 K).

## VI- Discussion

Nous avons reporté dans ce chapitre l'étude spectroscopique des ions  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  dans les ultraphosphates de terres rares  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$ ). Outre ses caractéristiques traditionnelles d'émission de lumière rouge ou orange-rouge, la fluorescence émise par l'ion europium trivalent dans ces matériaux, de par sa « simplicité », nous a permis de corréler de manière précise les propriétés optiques et structurales.

Pour les matériaux au lanthane et au gadolinium, qui sont isostructuraux, il ressort des spectres d'émission que les transitions dipolaires électriques  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  et  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  sont d'intensité plus importante que celle des transitions dipolaires magnétiques  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ , ce qui confirme la basse symétrie dans laquelle l'ion actif est localisé. Il faut noter que la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  est parfois la plus intense, ce qui est une caractéristique rare. L'adéquation des propriétés optiques et cristallographiques des phosphates  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  dopés  $\text{Eu}^{3+}$  est très bonne. Un seul site, sans symétrie, pour la terre rare en position générale est bien confirmé.

Les valeurs des constantes de temps de la fluorescence de  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Eu}^{3+}$  diminuent légèrement en fonction de l'augmentation de la teneur en ions actifs. Il est probable qu'une diffusion de l'énergie entre ions  $\text{Eu}^{3+}$  existe, conduisant à un piégeage de l'énergie par une impureté de type poison de luminescence qui se trouve en fin de chaîne, et ce malgré l'argument de la grande distance entre ions de terres rares, caractéristique de ces ultraphosphates de forme I. Cependant, cet éventuel transfert d'énergie, dont nous n'avons pas déterminé le mécanisme exact dans le cadre de ce travail, n'affecte pas l'intensité de luminescence qui augmente de manière continue sur toute la plage de concentrations en ions actifs. Nous n'avons donc pas décelé d'extinction par concentration dans l'ultraphosphate de lanthane. Même si ce n'est pas le seul facteur, l'influence de la distance entre ions de terres rares est déterminante.

L'étude en spectroscopie VUV de  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}:\text{Eu}^{3+}$  a permis de visualiser une bande d'absorption centrée vers 200 nm, attribuée aussi bien au groupement phosphaté qu'à la bande de transfert de charge Eu-O. La localisation de cette bande offre aux ultraphosphates étudiés la possibilité d'être utilisés dans les dispositifs plasma, même si au final, le matériau n'émet pas une couleur rouge pure. Il a été démontré, par l'absence de transitions



$^6\text{G}_J \rightarrow ^6\text{P}_J$  de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  que, sous excitation à 160-170 nm, le mécanisme de down-conversion était à l'origine du transfert d'énergie entre les ions  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$ . Ce travail nécessitera un approfondissement car ces processus de quantum cutting, à l'origine de rendements quantiques largement supérieurs à 100%, sont intéressants dans le cadre d'une excitation VUV.

Concernant l'ultraphosphate d'yttrium  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ , les spectres d'excitation et d'émission de fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  ainsi que la mesure des temps de vie indiquent clairement la présence de contributions propres à deux sites cristallographiques, que nous avons noté A et B, et ceci pour des teneurs allant jusqu'à 40-50 % en ions europium trivalent. La présence de deux sites dans lesquels l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  se trouve localisé est d'autant plus évidente que les excitations sélectives dans chacune des deux composantes nous ont permis d'identifier les raies d'émission caractéristiques de chacun d'entre eux. De même que pour les phases au lanthane et au gadolinium, les ions optiquement actifs sont localisés dans des sites de basse symétrie,  $\text{C}_2$  en l'occurrence, à l'origine de transitions dipolaires électriques d'intensité importante. Pour des concentrations plus élevées, un changement structural a lieu et les phases dopées adoptent la structure de  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ . Il est à noter que l'ultraphosphate d'yttrium ne subit aucun changement structural à basse température. Le phosphate  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  est aussi un bon candidat pour le VUV.

La méthode sol-gel appliquée à la synthèse des matériaux dopés a permis d'obtenir des matériaux mieux structurés ; mais ceci ne se traduit pas forcément dans notre cas par des spectres d'émission et d'excitation mieux résolus. Nous pouvons remarquer toutefois que les composantes des transitions d'émission et d'excitation sont extrêmement peu affectées par la voie de synthèse, chimie douce ou voie solide classique, indiquant que les modifications structurales restent infimes.

Cette organisation structurale de meilleure qualité, obtenue par le procédé sol-gel, se ressent toutefois plus nettement lors de la mesure des constantes de temps pour lesquelles nous ne constatons parfois aucune variation de valeur en fonction de la concentration en ions actifs, par opposition à une évolution légèrement plus marquée pour les matériaux obtenus par voie solide. L'absence d'agrégats (distribution plus homogène) dans les phases élaborées par chimie douce corrobore sans doute ce résultat. Il semble toutefois que les ions hydroxyles  $\text{OH}^-$  influencent les valeurs numériques pour les échantillons au lanthane et au gadolinium, tandis que pour l'ultraphosphate d'yttrium, cette influence n'est pas sensible (mesures à 30K).

---

## ***Conclusion générale***

---



L'objectif principal de ce travail était de développer des matériaux de type ultraphosphates de terres rares de formule  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$  et  $\text{Y}$ ) activés par les ions  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$ . Nous avons, dans un premier temps, défini un protocole d'élaboration original pour les matrices phosphatées basé sur les principes du procédé sol-gel, permettant de préparer des échantillons pulvérulents. La caractérisation des différents composés a ensuite été réalisée aussi bien d'un point de vue structural, par diffraction des rayons X et spectroscopies infrarouge, Raman et RMN, que morphologique (microscopie électronique à balayage et granulométrie laser). Enfin, l'étude de leurs propriétés de luminescence a permis de mettre en exergue leurs potentialités en tant que luminophores sous excitation UV ou VUV. L'activation par une sonde fluorescente comme l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  a aussi permis d'affiner la caractérisation des matériaux en identifiant les signatures spectrales des centres émetteurs corrélativement à leur environnement cristallographique.

Plus particulièrement, la compréhension des propriétés spectroscopiques des matériaux dopés  $\text{YP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}$  a nécessité une étude structurale complète de cette matrice. Nous avons par conséquent affiné les structures cristallographiques des variétés monocliniques  $\text{C2/c}$  et orthorhombique  $\text{Pnma}$  déjà signalées de l'ultraphosphate d'yttrium  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  à partir des données de la diffraction X sur monocristal. Cette étape s'est révélée décisive pour la suite de ce travail dans la mesure où elle a permis de simuler les diffractogrammes X de ces polymorphes et d'appréhender les effets du broyage en terme de diffraction X. Nous avons par la suite complété cette étude cristalochimique en mettant en évidence l'existence des variétés monocliniques de type II ( $\text{C2/c}$ ) pour les ultraphosphates  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  et en affinant leurs structures cristallines à partir des données de la diffraction X sur monocristal. Ces deux polymorphes n'avaient jamais été signalés auparavant malgré les nombreux travaux consacrés à l'étude des ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ .

Enfin l'affinement de la structure de l'ultraphosphate  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  à partir d'un cristal maclé a permis d'ouvrir une discussion sur l'existence de la variété orthorhombique  $\text{Pmna}$  pour les ultraphosphates de terres rares de plus grands rayons ioniques. A l'évidence ce point est loin d'être résolu et ouvre de nouvelles perspectives de recherche auxquelles vient se rajouter la nécessité de poursuivre l'étude cristalochimique de ces ultraphosphates en jouant sur le rapport  $\text{P/Ln}$  qui semble favoriser selon sa valeur l'apparition de variétés polymorphiques différentes.

La technique sol-gel a été mise en œuvre, pour la première fois à notre connaissance, pour la synthèse des ultraphosphates de lanthane, de gadolinium et d'yttrium, dopés ou non par les ions  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$ . La première étape du procédé a consisté à préparer des alcoxydes simples de lanthanides ou d'yttrium à partir de leurs homologues chlorures solubilisés dans de l'isopropanol anhydre. Nous avons mis en avant la nécessité de travailler avec un rapport P/Ln (Ln = Gd, La, Y, Eu, Tb) qui diffère de la stœchiométrie de la matrice finale. Notons également que ce protocole de synthèse a permis l'obtention de composés présentant une bonne homogénéité de composition, une distribution étroite de taille des grains, eux-mêmes plus petits qu'en voie solide, une bonne cristallinité et une bonne pureté de phase.

L'étude des propriétés optiques de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  menée sur les phases  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  à 300 K a permis de souligner le fait que ces matrices présentent des caractéristiques spectrales qui sont très similaires, confirmant ainsi le fait que ces deux ultraphosphates sont isostructuraux. L'enregistrement des spectres d'émission et d'excitation pour les matrices  $\text{YP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}$  pour différentes concentrations en ions dopants a permis de définir les taux de dopage conduisant à une transition structurale. Ainsi, les matériaux à faible teneur en ions actifs adoptent la structure de  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  (forme monoclinique de type II) pour laquelle l'ion luminogène se répartit sur deux sites cristallographiques possibles de basse symétrie ( $C_2$ ), en bon accord avec les résultats de l'affinement structural de la phase, tandis que pour des teneurs plus importantes en ions dopants, les matériaux adoptent le modèle structural de  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$  (forme monoclinique de type I). Il est à noter qu'aucun changement structural n'est observé à basse température (30 K).

L'étude des propriétés de luminescence sous excitation VUV (Vacuum Ultra Violet) a montré que les matrices ultraphosphates étudiées, dopées en ions  $\text{Eu}^{3+}$ , répondent favorablement aux conditions requises pour être employées dans la technologie des panneaux à plasma, malgré une couleur rouge non optimale (les coordonnées trichromatiques n'ont toutefois pas été mesurées avec précision dans nos matériaux). Dans la matrice au gadolinium, un processus de down-conversion, faisant partie du quantum cutting, est à l'origine du transfert d'énergie entre les ions  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  (un ion donneur et deux ions accepteurs participent à ce mécanisme) lorsque l'excitation est portée dans la bande d'absorption caractéristique de la matrice ultraphosphate.

La maîtrise du procédé sol-gel vis-à-vis des matériaux phosphatés nous incite à l'étendre à d'autres formulations conjuguant à la fois une excitation possible dans le VUV et une émission rouge optimisée.

De même, la mise en forme de ces matériaux (couches minces, guides d'ondes), répondant au plus près aux conditions d'utilisation réelles, fera l'objet de travaux futurs au laboratoire.



---

# ***Annexes***

---





## **Table des matières**

<b>Annexe I.....</b>	<b>237</b>
----------------------	------------

### **Techniques expérimentales de caractérisation**

I. 1- Diffraction des rayons X sur monocristal.....	237
III. 1. 1- Diffractomètre automatique à quatre cercles Enraf-Nonius CAD4.....	258
III. 1. 2- Diffractomètre automatique Bruker Apex II (image plate) .....	259
I. 2- Diffraction des rayons X sur poudre.....	240
I. 3- Résonance Magnétique Nucléaire .....	245
I. 4- Analyse thermogravimétrique .....	241
I. 5- Spectroscopie Infrarouge .....	243
I. 6- Spectroscopie de diffusion Raman .....	244
I. 7- Microscopie Electronique à Balayage .....	246
I. 8- Granulométrie laser .....	246

<b>Annexe II.....</b>	<b>252</b>
-----------------------	------------

### **Appareillages utilisés pour les mesures de luminescence**

II. 1- Dispositif expérimental avec laser YAG à colorants .....	252
II. 2- Dispositif expérimental avec la lampe à Xénon.....	255
II. 3- Dispositifs permettant l'étude VUV.....	256
II. 4- Mesure des déclins de fluorescence .....	256

<b>Annexe III.....</b>	<b>257</b>
------------------------	------------

### **Propriétés de luminescence des ions de terres rares**

III. 1- L'ion libre .....	257
III. 2- L'ion dans son environnement chimique .....	258
III. 2. 1- Influence du champ cristallin.....	258
III. 2. 2- Transitions entre niveaux - Règles de sélection.....	259



## **Annexe I**

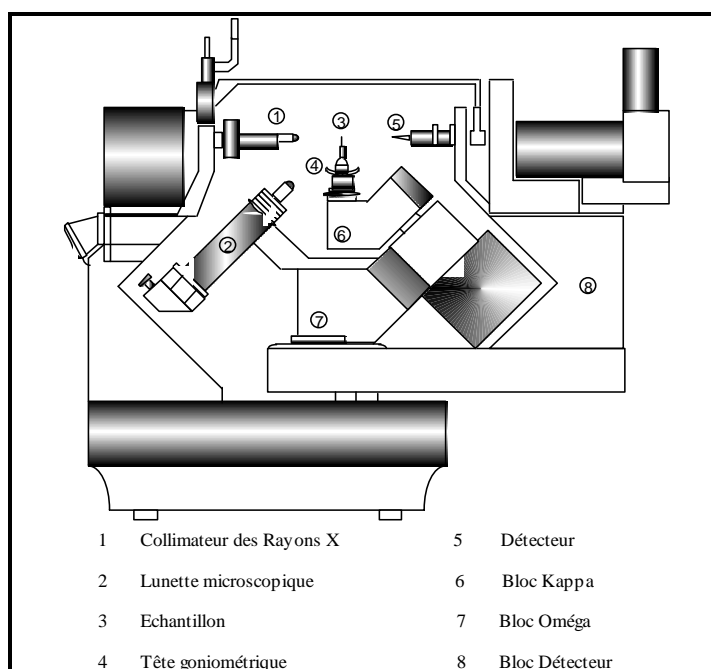
### **Techniques expérimentales de caractérisation**

#### **I. 1- Diffraction des rayons X sur monocristal**

Les études par DRX sur monocristal ont été effectuées soit sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Enraf-Nonius CAD4, soit avec un diffractomètre Bruker Apex II équipé d'une caméra CCD.

##### **I. 1. 1- Diffractomètre automatique à quatre cercles Enraf-Nonius CAD4**

La figure I-1 montre le schéma de principe du diffractomètre à quatre cercles Enraf-Nonius CAD4. La radiation utilisée est celle d'une anticathode du molybdène, le rayonnement  $\text{MoK}_\alpha$  ( $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$ ) étant sélectionné par un monochromateur. La mesure du rayonnement diffracté se fait au moyen d'un compteur à scintillation.



**Figure I-1:** Diffractomètre automatique à quatre cercles Enraf-Nonius CAD4.

La tête goniométrique peut pivoter autour de l'axe de rotation Phi solidaire du bloc Kappa. Le bloc Kappa peut tourner autour de l'axe de rotation Kappa solidaire du bloc Oméga. Le bloc Oméga se déplace autour de l'axe de rotation Oméga. Ces trois axes se coupent au centre du goniomètre. Le plan perpendiculaire à l'axe de rotation Oméga et passant par le centre du diffractomètre constitue le plan horizontal. Le trièdre de référence est défini de la manière suivante : l'axe x positif est défini par le vecteur partant du centre du goniomètre et orienté vers le foyer du tube ; l'axe z confondu avec l'axe de rotation Oméga est dirigé vers le haut, l'axe y est pris de façon à former un trièdre direct. Aux trois axes de rotation s'ajoute l'axe de rotation du détecteur qui coïncide avec l'axe de rotation Oméga. Le pilotage du diffractomètre et l'acquisition des données se fait à l'aide d'un ordinateur VAX ou d'un micro-ordinateur PC.

### **I. 1. 2- Diffractomètre automatique Bruker Apex II (image plate)**

Les enregistrements de la quasi-totalité des cristaux étudiés lors de cette thèse ont été effectués avec un diffractomètre automatique Bruker Apex II présenté ci-dessous (Figure I-2). Ce dernier est équipé :



**Figure I-2:** Diffractomètre automatique Bruker Apex II.

- d'un détecteur CCD 2 dimensions fonctionnant à la température de  $-60^{\circ}\text{C}$ , laquelle est atteinte par un dispositif à effet Pelletier.

- d'un microscope vidéo CCD pour visualisation directe du monocristal et obtention des paramètres nécessaires aux corrections d'absorption numériques.
- d'une station de travail avec écran plat 19" Pentium IV.
- d'un logiciel incluant les programmes de contrôle et d'acquisition des images APEX 2 par interface utilisateur graphique, stratégies de mesure, algorithmes 3D d'intégration des données générant les images et les jeux de données pour la résolution des structures cristallographiques et leurs affinements.

### ➤ **Choix du monocristal**

Les cristaux ont été sélectionnés à la loupe binoculaire puis examinés au microscope, en lumière polarisée, pour essayer de détecter la présence d'une macle.

Les cristaux déclarés "aptes" à l'étude cristallographique ont été ensuite choisis par ordre de priorité sur la base de leur volume diffractant qui se devait d'être le plus important possible pour assurer une bonne qualité d'enregistrement. Signalons à cet égard que les cristaux examinés avaient des dimensions assez homogènes de l'ordre de quelques dixièmes de millimètres tout au plus. Ces caractéristiques faisaient que la totalité du cristal était irradiée par le faisceau de rayons X en sortie de collimateur. Dans ces conditions nous avons obtenu la plupart du temps, à l'issue de l'intégration des images, des facteurs de corrélation de 80% ou plus.

### ➤ **Enregistrement des intensités et traitement des données**

Pour la collecte des données le système définit une stratégie qui consiste à optimiser les conditions de la collecte.

On obtient ainsi un compromis entre l'intégralité des données accessibles, leur redondance et la durée de l'enregistrement. Le système définit encore la nature des balayages à effectuer pour atteindre la stratégie prédéfinie et détermine la distance cristal-détecteur pour enregistrer les images.

Les images sont ensuite intégrées à l'aide du logiciel SaintChart interne à la configuration. Cette procédure permet de convertir les données en intensités intégrées et de déterminer un facteur d'échelle.

Les données sont alors traitées, éventuellement corrigées de l'absorption et les intensités équivalentes sont moyennées pour donner une série de réflexions uniques. Un facteur de reliabilité  $R_{\text{sym}}$  permet d'évaluer la qualité du traitement et de confirmer le groupe de Laüe.

L'examen des données conduit ensuite à la détermination du groupe d'espace et permet de préparer les fichiers nécessaires pour procéder à la détermination et à l'affinement des structures.

### ➤ Résolution et affinement de la structure

La résolution de la structure peut se faire selon les cas soit par les méthodes directes, soit par la méthode de Patterson qui permet la localisation des atomes lourds. L'affinement est réalisé, sur les carrés des facteurs de structure  $F_{hkl}$  à l'aide du programme SHELXL97 par la méthode des moindres carrés. Les positions des atomes les plus légers sont alors déduites par des synthèses de Fourier ou Fourier-différence successives. Au cours de l'affinement, la progression des résultats est contrôlée par deux facteurs de confiance,  $R$  et  $R_w$ , définis respectivement par :

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{hkl}|_{obs} - |F_{hkl}|_{cal} \right|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}|_{obs}}, \quad R_w = \left[ \frac{\sum_{hkl} w_{hkl} \left( (F_{hkl}^2)_{obs} - (F_{hkl}^2)_{cal} \right)^2}{\sum_{hkl} w_{hkl} (F_{hkl}^2)_{obs}} \right]^{1/2}$$

$(F_{hkl})_{obs}$  et  $(F_{hkl})_{cal}$  désignent les facteurs de structure observés et calculés,  $w_{hkl}$  est le facteur de pondération.

## I. 2- Diffraction des rayons X sur poudre

Les diagrammes de poudre ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre DATA-MP SIEMENS D 501. Ce diffractomètre se compose d'un goniomètre monté verticalement sur un générateur de Rayons X KRISTALLOFLEX 800 et des infrastructures nécessaires à la mesure. Ce goniomètre positionne l'échantillon qui subit une rotation à vitesse angulaire constante.

Le rayonnement issu du tube à rayons X est diffracté par l'échantillon puis capté par un détecteur (compteur à scintillations de type NIM avec lequel les rayonnements de longueurs d'onde de 0,01 à 0,27 nm peuvent être mesurés). Ce détecteur raccordé à l'électronique de mesure tourne autour de l'échantillon à une vitesse angulaire double de celle de l'échantillon. Nous avons utilisé la radiation  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur arrière à lame de graphite. Le diffractomètre, piloté par un ordinateur, permet l'acquisition des résultats et leur représentation graphique (position angulaire et intensité des pics) à l'aide d'un enregistreur à tracé continu.

Les diffractogrammes ont été enregistrés en respectant les conditions opératoires suivantes :

- Domaine angulaire  $2\theta$ :  $5^\circ - 70^\circ$ .
- Incrément angulaire en  $2\theta$ :  $0,06^\circ$ .
- Temps d'intégration par comptage: 4s.

Les conditions d'acquisition des données sont un compromis acceptable entre la durée des mesures, une résolution suffisante par rapport à la largeur moyenne des raies et une bonne statistique de comptage rendue nécessaire par l'existence d'un fond continu relativement important.

Les mesures en température sont réalisées sur le diffractomètre PHILIPS X PERT PRO équipé d'une chambre en température ANTON PAAR HTK 16. Cet appareil permet de réaliser des enregistrements in situ à différentes températures (le domaine exploré pouvant s'étendre de l'ambiante jusqu'à 1600 K) et sous une atmosphère contrôlée (gaz neutre ou oxydant). Les différentes expériences sont faites sous un flux d'air de 25 ml/min.

### **I. 3- Résonance Magnétique Nucléaire**

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une spectroscopie moléculaire qui met à profit l'existence d'interactions entre les spins nucléaires et les champs locaux créés par les électrons entourant les noyaux et les moments magnétiques de spins voisins.

La RMN permet donc de mettre en évidence les différents environnements chimiques du noyau considéré dans la structure étudiée. Tout noyau de nombre de spin  $I$  différent de zéro est théoriquement observable en RMN (exemples:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$  pour lesquels  $I = 1/2$  contrairement à  $^{16}\text{O}$  et  $^{12}\text{C}$  caractérisés par  $I = 0$ ).



Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique statique, chacun des noyaux de nombre de spin non nul est alors soumis à une interaction dite « interaction Zeeman ». Elle résulte du couplage entre le moment magnétique associé au spin et le champ externe  $B_0$ , et se traduit par une levée de dégénérescence et par conséquent la création de  $2I + 1$  niveaux énergétiques. C'est entre ces niveaux que l'on induit les  $2I$  transitions à une fréquence donnée par la relation de Larmor :  $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$  ( $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du noyau observé). L'interaction Zeeman ne dépend que du champ externe et du rapport gyromagnétique  $\gamma$  qui est une grandeur intrinsèque au noyau considéré: elle ne donne pas accès à une information moléculaire. Par contre, l'influence du milieu environnant (au niveau de la molécule) sur le noyau observé crée des champs locaux (par opposition au champ statique  $B_0$  qui est externe) qui viennent apporter une contribution au champ magnétique effectivement vu par le noyau. Ceci se traduit par des déplacements en fréquence (déplacements chimiques) et des éclatements de raies. Ces interactions supplémentaires sont à l'origine de la richesse des informations que peut apporter une expérience de RMN.

A l'état solide, les mouvements sont plus lents et plus anisotropes qu'en phase liquide; ils ne peuvent pas, dans la plupart des cas, moyenniser complètement les interactions anisotropes qui sont parties intégrantes du spectre RMN : la présence simultanée de plusieurs interactions isotropes conduit donc à un élargissement considérable des transitions observées. Cet effet peut être éliminé ou sensiblement réduit (sauf dans des cas d'effets du second ordre dus à la présence d'un noyau quadripolaire) par la procédure de rotation à l'angle magique (M.A.S: Magic Angle Spinning). Cette technique consiste à orienter l'échantillon, mis en rotation, suivant un angle de  $54,74^\circ$  (angle magique) par rapport au champ magnétique statique  $B_0$ , le but étant de simuler le mouvement moléculaire isotrope possible en phase liquide. Ceci conduit à une nette amélioration du rapport signal/bruit et à une meilleure résolution des spectres.

### ➤ Enregistrement

Les spectres RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  ( $I = 1/2$ ) ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre BRUKER type AVANCE 300 opérant à 4 T, pour des fréquences de rotation de 8 KHz. La durée de l'impulsion  $\pi/2$  a été fixée  $5\mu\text{s}$  avec un temps de répétition de 100 secondes. Les déplacements chimiques sont référencés par rapport à une solution d'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) à 85%. La fréquence de résonance du phosphore est de 121,49MHz.

## **I. 4- Analyse thermogravimétrique**

Un certain nombre des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques se caractérisent par des variations de masse lorsque les échantillons sont soumis à des conditions d'environnement diverses, tel que, par exemple, un changement de la température. La thermogravimétrie est donc basée sur la mesure de la masse de l'échantillon en fonction de ces conditions extérieures.

La thermobalance permet de porter un solide à des températures déterminées, en enregistrant les variations de masse en fonction du temps. On dispose de 3 variables : la masse  $m$ , le temps  $t$  et la température  $\theta$ . Habituellement, on trace des courbes soit à température constante, soit en faisant varier la température linéairement en fonction du temps. Dans le cas le plus simple, on étudie les transformations d'un composé donné en fonction de la température.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'une microbalance SETARAM TG-DTA92 permettant d'opérer sous atmosphère contrôlée (air,  $N_2$ ), en l'occurrence sous air. Les thermogrammes ont été enregistrés entre 30 et 1400 °C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. Les essais ont été effectués sur des quantités de poudre initiales de 10 à 15 mg environ, contenues dans un creuset en alumine.

## **I. 5- Spectroscopie Infrarouge**

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Grâce à la détection de vibrations caractéristiques de certaines liaisons chimiques, cette technique permet de connaître les fonctions chimiques présentes au sein du matériau. Selon la géométrie de la molécule, et en particulier de sa symétrie, les vibrations donnent lieu ou non à une absorption. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure l'absorption en fonction de la longueur d'onde de la source.

La nécessité de réaliser de telles analyses sur des films, matériaux polymères notamment, a permis le développement de nouveaux types de montage tels que le montage en Réflexion Totale Atténuée (ATR). Cette technique présente l'avantage de ne pas être destructrice, contrairement à l'IR classique nécessitant souvent la réalisation de pastilles KBr. Elle requiert l'utilisation d'un cristal à travers lequel le faisceau IR passe pour atteindre l'échantillon. Ce cristal doit être à haut indice de réfraction afin de minimiser l'« angle critique » et d'assurer une profondeur de pénétration du faisceau suffisante.

➤ **Spectromètre utilisé**

Le spectromètre utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier NICOLET 5700 dans le domaine  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . Les enregistrements des spectres ont été réalisés dans les conditions suivantes:

- La résolution spectrale est de  $4\text{ cm}^{-1}$ .
- Le nombre d'accumulations de balayages est de 32.

## **I. 6- Spectroscopie de diffusion Raman**

La spectroscopie de diffusion Raman est une des principales méthodes non-destructives d'analyse chimique. Elle consiste à soumettre le matériau à un faisceau de lumière monochromatique. Cette radiation peut ensuite être transmise, réfléchie absorbée et/ou diffusée dans toutes les directions.

Parmi les photons diffusés, la plupart ont la même fréquence que la radiation incidente. Les autres sont de fréquences différentes en raison de l'effet Raman. L'écart de fréquence étant caractéristique de la molécule, la spectrographie des photons diffusés permet d'analyser le matériau étudié.

Plus précisément, ce phénomène, qui résulte d'une interaction lumière-matière, met en jeu différents niveaux d'énergie vibrationnels d'une molécule. Après excitation par la lumière et passage à un niveau de plus haute énergie, le système revient sur le niveau électronique initial, soit sur le niveau vibrationnel de départ, soit un autre niveau vibrationnel. Si le système revient sur le niveau vibrationnel de départ, les photons diffusés ont la même énergie que les photons incidents et sont donc à la même fréquence. Si le système revient sur un

niveau vibrationnel plus faible, les photons diffusés ont plus d'énergie que les photons incidents et sont donc à une fréquence plus élevée (Effet Raman Stokes).

Enfin, si le système revient sur un niveau vibrationnel plus élevé, les photons diffusés ont perdu de l'énergie par rapport aux photons incidents, ils sont donc à une fréquence plus faible (Effet Raman anti-Stokes).

Les deux effets Raman (Stokes et anti-Stokes) n'apparaissent pas dans les mêmes proportions car ils ne concernent pas les mêmes populations de molécules. À l'équilibre thermique, la relation de distribution de Boltzmann permet de mesurer la quantité de molécules dans chaque niveau vibrationnel (en fonction de son énergie). On observe alors que la population décroît exponentiellement en fonction de l'énergie considérée. L'effet Raman Stokes partant d'un niveau d'énergie moins élevé concerne donc une population beaucoup plus grande que celle de l'effet Raman anti-Stokes.

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à la spectroscopie infrarouge pour la caractérisation structurale des molécules. Elles sont basées sur le même principe physique : la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule. Toutefois, leurs règles de sélection sont différentes : pour que la diffusion Raman se produise, il faut que la polarisabilité de la molécule change pendant la vibration.

De ce fait, certaines vibrations peuvent être actives en infrarouge et inactives en Raman et inversement ou encore actives dans les deux cas.

### ➤ **Spectromètre utilisé**

L'étude Raman a été réalisée sur un spectromètre micro Raman CONFOCAL T64000 de Jobin-Yvon équipé d'un microscope OLYMPUS et d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. La raie située à 514,53 nm d'un laser cohérent Innova Ar 70C5 fonctionnant à la puissance d'émission de 200 mW a été employée pour l'excitation électronique.

Les conditions de travail choisies pour l'enregistrement des spectres ont été les suivantes:

- Le nombre d'accumulations de balayage est de 3, avec des durées de 60 secondes chacun.
- La gamme de fréquences étudiée est comprise entre 400 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

## **I. 7- Microscopie Electronique à Balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) fournit des informations sous forme d'images, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon. Le principe du MEB est de bombarder la surface de l'échantillon à observer par un faisceau d'électrons produit en appliquant une haute tension à un filament chaud de tungstène, et en accélérant les électrons émis par un champ électrique élevé (10-50 kV). L'utilisation du faisceau d'électrons nécessite que l'échantillon soit placé dans une chambre à vide pour l'observation. Les images des électrons qui sont réfléchis et ceux qui sont arrachés à la surface de l'échantillon sont ensuite numérisés lors du balayage.

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés au pôle technologique CASIMIR d'Aubière sur un microscope ZEISS SUPRA 55VP FEG (source à effet de champ type Shottky) à pression variable avec détecteurs SE, In lens, VPSE, et 4QBSD.

Cet appareil offre la possibilité d'observations:

- sous vide en mode HV (High Vacuum): résolution de 1 nm avec une HT de 15 kV et sous une distance de travail de 2 mm, résolution de 1,7 nm avec une HT de 1 kV sous une distance de travail de 2 mm.
- en pression variable (VPSE jusqu'à 40 Pa) : résolution de 2 nm à 30 kV avec le détecteur d'électrons secondaires pour mode pression variable. Le mode VP est utilisé pour l'observation d'échantillons non conducteurs sans aucune pulvérisation cathodique (carbone ou métal type Au, Pt, Pd...). Couplé à un système de microanalyse RX INCA 350 refroidi par un système DRYCOOL (résolution: 130 eV sur Mn, fenêtre STW de 1 mm<sup>2</sup>), le microscope permet de réaliser des analyses chimiques sur les produits.

## **I. 8- Granulométrie laser**

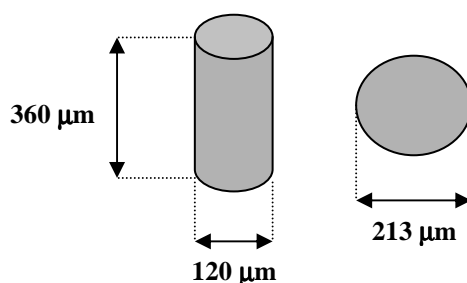
L'appareillage utilisé est le granulomètre laser MASTERSIZER S de chez Malvern (Figure I-3) qui permet de travailler sur une gamme allant de 0,5 à 900 µm.



**Figure I-2:** Granulomètre Mastersizer

La mesure de taille de particules par diffraction laser est une méthode largement répandue. Elle a un avantage considérable par le fait qu'elle est optique, rapide et donc permet en un temps court d'estimer la répartition granulométrique d'un échantillon statistiquement représentatif du lot à contrôler. Les granulomètres laser qui, au début, permettaient de mesurer des particules dont la taille variait entre 2 mm et 100 mm permettent aujourd'hui de mesurer depuis le sub-micronique jusqu'à plusieurs millimètres. La mesure est basée sur l'interaction de la lumière avec les particules.

Par granulométrie on mesure le diamètre de la sphère équivalente en volume. Il apparaît donc que les différentes techniques ne mesurent pas la même chose et que par conséquent les résultats ne sont pas directement comparables. Un exemple particulièrement frappant est représenté sur le schéma ci-dessous. Pour une particule cylindrique ayant les dimensions indiquées, le tamis va donner une taille de 120  $\mu\text{m}$  et la granulométrie laser une taille de 213  $\mu\text{m}$ .



Ainsi il convient d'être prudent, surtout si on veut comparer des résultats provenant de techniques différentes. La comparaison tamis/granulométrie laser, souvent les deux méthodes les plus employées, n'est juste que si les particules sont des sphères parfaites.

### ➤ **Appareillage**

Le système de mesure est constitué de trois parties:

- 1- Le banc optique qui sert à collecter les données brutes utilisées pour mesurer la distribution granulométrique d'un échantillon.
- 2- L'accessoire de préparation des échantillons qui sert exclusivement à préparer l'échantillon et à l'introduire dans le banc optique pour permettre sa mesure.
- 3- Le système informatique qui exploite le logiciel Malvern. C'est le logiciel Malvern qui assure l'analyse des données brutes provenant de l'unité optique pour donner la taille des particules.

### ➤ **Principe de fonctionnement**

Depuis plusieurs siècles, les scientifiques essaient de modéliser la diffusion et l'absorption de la lumière par les particules. Aujourd'hui, de nombreuses théories sont disponibles. Parmi les théories utilisées, une des plus simples est le modèle de FRAUNHOFER. Ce modèle est capable de prévoir la figure de diffraction créée lorsqu'un faisceau laser est traversé par un disque plein et opaque de dimension connue. Ce modèle convient très bien à de nombreuses particules, mais il ne décrit pas exactement la diffusion. Très peu de particules sont en forme de disque, et de nombreuses particules sont transparentes. La théorie de MIE<sup>1</sup> a été développée pour prévoir comment la lumière est soit diffusée par les particules soit absorbée par les particules. Cette théorie est plus exacte, mais elle suppose que l'on dispose d'informations plus précises sur la particule comme son indice de réfraction et son coefficient d'absorption. De plus, cette théorie modélise la particule comme une sphère.

Le point clé de ces théories est que si l'on connaît la taille de la particule ainsi que ses propriétés optiques on va pouvoir prévoir avec précision comment elle va diffuser la lumière. Chaque particule, en fonction de sa taille, possèdera sa propre image de diffusion qui ne correspondra à aucune autre taille de particule, comme une empreinte digitale.

---

<sup>1</sup> G. Mie, Ann. Phys. Leipzig, **25**(1908) 377- 445.

### ➤ **Fonctionnement du granulomètre Laser**

Le principe de fonctionnement est inversé par rapport aux théories ci-dessus: l'unité optique du granulomètre sert à capturer l'image de diffusion créée par les particules. Ensuite, en utilisant ces théories, le granulomètre peut prévoir la taille des particules qui ont créé cette image de diffusion.

Deux opérations distinctes entrent en jeu pour la mesure d'un échantillon:

1- La capture de l'image de diffusion à partir de l'échantillon, c'est le rôle de l'unité optique. Le détecteur situé dans le banc optique se compose de nombreux détecteurs individuels. Chaque détecteur collectera la diffusion de la lumière à partir d'une plage d'angles donnée. Le détecteur prend une photo de l'image de diffusion. Cette photo ne capture évidemment que l'image de diffusion des particules qui traversaient le faisceau d'analyse à ce moment précis. Afin d'obtenir une mesure représentative de la granulométrie du produit, le granulomètre prend autant de photos que possible désignées sous le nom de balayages et fait la moyenne des résultats.

2-Analyse des données brutes en utilisant une des théories décrites ci-dessus.

### ➤ **Réalisation d'une mesure**

Les opérations à effectuer pour une mesure sont au nombre de 8:

- a- Vérifier que l'instrument est correctement configuré.
- b- Préparer l'échantillon.
- c- Entrer les informations concernant l'échantillon.
- d- Réaliser l'alignement du système optique.
- e- Mesurer le bruit de fond: La figure de diffusion est bruitée par la lumière diffusée par les impuretés que renferme le dispersant et par le bruit électrique. Pour éliminer ce signal, une mesure de bruit de fond est exécutée; elle mesure l'image de diffusion alors qu'aucun échantillon ne se trouve dans le faisceau d'analyse. Cette mesure du bruit de fond est alors soustraite de l'image de diffusion lorsque l'échantillon est présent, pour qu'il ne reste que l'information provenant des particules.
- f- Introduction de l'échantillon et vérification de la concentration: Une quantité adéquate d'échantillon doit passer dans le faisceau laser. Trop peu d'échantillon et la quantité de lumière diffusée sera insuffisante pour être détectée. Trop d'échantillon et la lumière



diffusée à partir d'une particule individuelle sera elle-même diffusée par d'autres particules : phénomène connu sous le nom de diffusion multiple. Le granulomètre laser détermine la concentration correcte de l'échantillon en mesurant la quantité de lumière laser qui a été perdue lorsqu'on lui a fait traverser l'échantillon : ce phénomène est désigné sous le nom d'obscuration. Par exemple si 30% de la lumière laser est perdue lorsqu'elle traverse l'échantillon, on dit alors que son obscuration est de 30%. L'échantillon est ajouté au système jusqu'à ce que le taux d'obscuration se trouve dans des limites acceptables.

g- Mesurer l'échantillon: mesure de l'image de diffusion.

h- Enregistrer le résultat.

### ➤ **Analyse des données de mesure**

Trois étapes sont réalisées:

a- Choix du modèle d'analyse à utiliser.

b- Choix de la présentation à utiliser.

c- Calcul des résultats par l'ordinateur.

Nous décrivons ici les deux premières.

#### ***a- Le modèle d'analyse***

Le modèle d'analyse indique la forme escomptée pour la distribution granulométrique. Quatre choix sont disponibles: polydisperse, multimodale, monomodale ou très polydisperse. Le modèle polydisperse ne fait aucune supposition quant à la forme de la distribution, c'est toujours ce modèle qui est utilisé sauf si on est sûr du résultat final.

#### ***b- La présentation***

Comme nous l'avons mentionné précédemment, pour appliquer la théorie de Mie, il faut connaître les propriétés optiques de l'échantillon et quel est le milieu dans lequel il se trouve en suspension, pour permettre de calculer la quantité exacte de lumière qui traverse les particules. Il faut donc connaître l'indice de réfraction relatif de la particule à mesurer, l'absorption des particules (indice de réfraction imaginaire) et l'indice de réfraction du milieu dans lequel les particules se trouvent en suspension. Dès que le logiciel connaît ces informations, il peut calculer l'image de diffusion escomptée pour ces particules. Cette image de diffusion est connue sous le nom de présentation.

Il existe 3 manières de sélectionner une présentation. La manière la plus simple consiste à utiliser une des trois présentations standard:

- Fraunhofer (ce modèle ne peut s'appliquer avec une précision raisonnable que si l'on descend jusqu'à 10 microns environ. En dessous de cette taille, il est systématiquement erroné, dans une mesure qui dépend bien entendu des propriétés optiques réelles de l'échantillon, avec une tendance à surestimer la proportion des particules de petite taille).
- Standard-Humide (elle utilise une valeur intermédiaire pour l'indice de réfraction et l'absorption des échantillons et elle suppose que les particules sont en suspension dans de l'eau).
- Standard-Sèche (idem à la précédente sauf qu'elle suppose que les particules sont en suspension dans l'air).

## **Annexe II**

### **Appareillages utilisés pour les mesures de luminescence**

#### **II. 1- Dispositif expérimental avec laser YAG à colorants**

Les spectres d'émission ont été enregistrés en utilisant comme source excitatrice un laser à colorant pompé par un laser YAG:  $\text{Nd}^{3+}$  à impulsions (voir figure II-1). La fluorescence est analysée à angle droit par rapport à l'excitation grâce à un monochromateur JOBIN-YVON HR 1000 équipé d'un réseau de 1200 traits par mm et de dispersion inverse de 8 Å par mm. Les photons sont détectés par la photocathode d'un photomultiplicateur (PM) HAMAMATSU R1104.

Un système d'échantillonnage du signal (BOXCAR PAR 162/164) (Figure II-2) permet de résoudre les spectres avec un délai inférieur à 500 ns après l'impulsion laser. Le signal électrique fourni par le PM est échantillonné puis traité à l'aide d'une carte d'acquisition HEITHLEY DAS-1600. La manipulation est automatisée et pilotée par un ordinateur qui permet d'une part de commander le balayage en longueur d'onde du laser à colorant et du monochromateur, et d'autre part de contrôler l'acquisition des données.



**Figure II-1:** Laser à colorant pompé par un laser YAG :  $\text{Nd}^{3+}$  à impulsions.

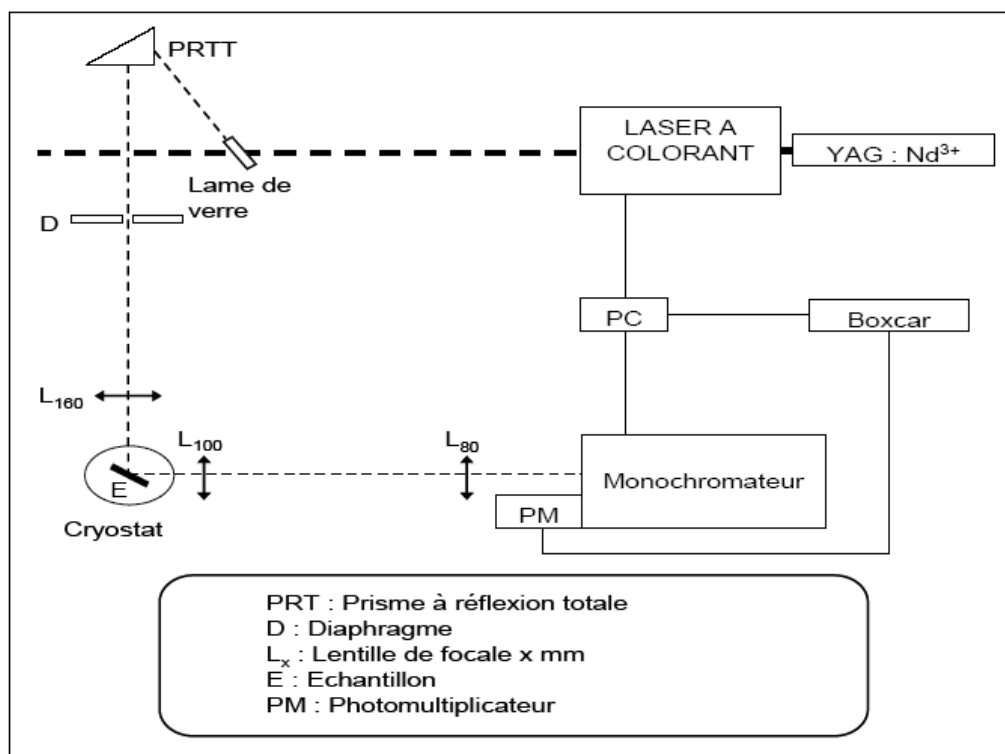


**Figure II-2:** Système d'échantillonnage du signal (BOXCAR PAR 162/164).

Les spectres d'excitation ont été enregistrés avec le même dispositif expérimental en utilisant le laser à colorant ajustable.

L'excitation sélective est obtenue à l'aide d'un laser YAG: Nd<sup>3+</sup> CONTINUUM SURELITE I Model SL-10 délivrant des impulsions infrarouges à 1,06  $\mu\text{m}$  d'une durée de 7 ns avec une énergie de 400 mJ et un taux de répétition de 10 Hz. Un cristal de KDP permet de doubler la fréquence en sortie du laser pour obtenir un faisceau vert centré sur 532 nm avec une énergie de 180 mJ.

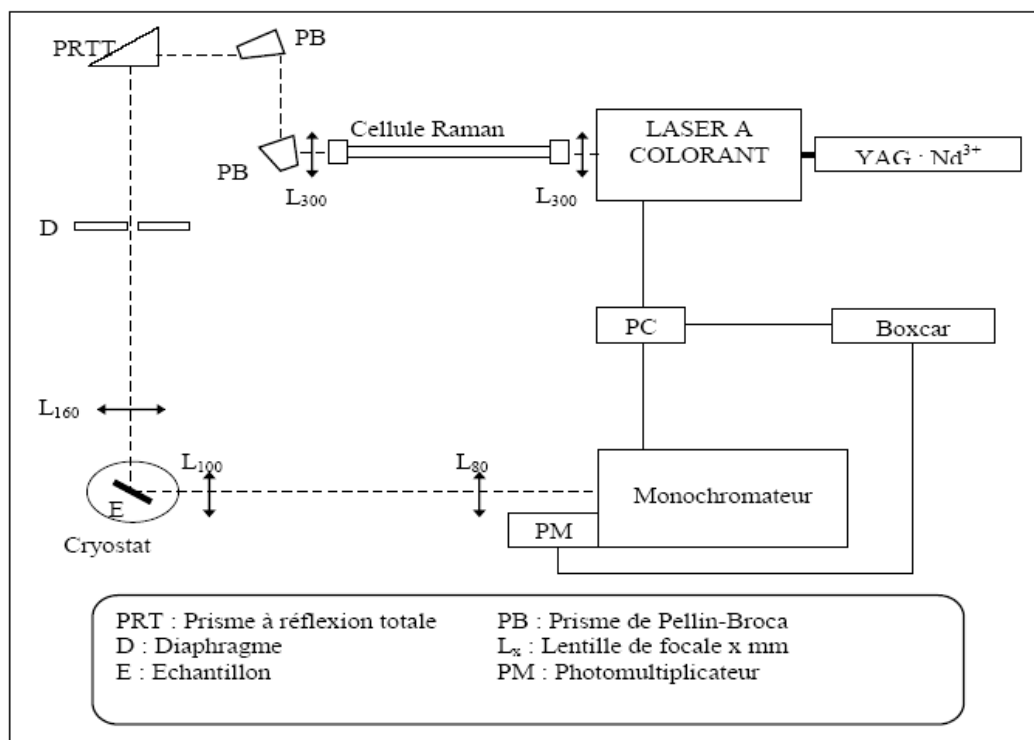
Le faisceau vert est utilisé pour pomper un laser accordable CONTINUUM ND 60 comportant deux étages amplificateurs. Ce dernier délivre des impulsions de 10 ns de largeur spectrale 0,1  $\text{cm}^{-1}$  avec une énergie maximale de 45 mJ en utilisant la Rhodamine 590 par exemple. Le schéma du dispositif expérimental correspondant est représenté sur la figure II-3.



**Figure II-3:** Schéma de montage utilisé pour les mesures de fluorescence avec le laser à colorant.

Un mélange de colorants Rhodamine 590 - Rhodamine 610, qui permet de couvrir une plage de longueurs d'onde comprises entre 567 et 599 nm, est utilisé pour exciter l'euprium trivalent dans les états  $^5D_0$  et  $^5D_2$ . Pour l'excitation dans l'état  $^5D_2$ , une cellule Raman (enceinte en acier inox remplie par de l'hydrogène sous une pression de 30 bars) est placée à la sortie du laser à colorant. La raie anti-Stokes 1 (459-480 nm) est alors sélectionnée pour réaliser l'excitation sélective du niveau  $^5D_2$  (Figure II-4).

Un mélange Rh 610-Rh 640 qui permet de balayer un domaine entre 594 et 629 nm est choisi pour réaliser l'excitation sélective de l'état  $^5D_4$  du terbium; les longueurs d'onde désirées sont alors obtenues en sélectionnant, à la sortie de la cellule Raman à l'aide de prismes de PELLIN-BROCA, la raie anti-Stokes 1 correspondante (476-499 nm).



**Figure II-4:** Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de fluorescence avec la cellule Raman

## II. 2- Dispositif expérimental avec la lampe à Xénon

La source excitatrice est une lampe xénon de 400W dont on sélectionne la longueur d'onde à l'aide d'un monochromateur TRIAX 180 Jobin-Yvon équipé de deux réseaux 600 tr/mm et 1400 tr/mm. La fluorescence émise par l'échantillon est focalisée sur un faisceau de fibres optiques relié à un monochromateur TRIAX 550 Jobin-Yvon équipé de trois réseaux (600 tr/mm, 1200 tr/mm et 2400 tr/mm) et d'une caméra CCD SYMPHONY 1024x256 pixels refroidie à l'azote liquide. L'ensemble du dispositif est donc adapté pour l'excitation entre 200 et 800 nm et pour la détection en émission entre 250 et 1000 nm. La résolution spectrale en excitation est de l'ordre de 0,1 nm et elle est de 0,01 nm en émission.

## **II. 3- Dispositifs permettant l'étude VUV**

Les mesures réalisées dans le domaine du VUV ont été effectuées au synchrotron allemand DESY situé à Hambourg: la ligne de lumière utilisée a été la ligne Superlumi d'Hasylab<sup>13</sup>. Les spectres d'excitation et d'émission ont été enregistrés à température ambiante.

Les spectres d'émission ont été enregistrés dans la gamme de longueur d'onde 450 - 750 nm en utilisant un monochromateur-spectrographe SpectraPro-308 (Acton Research Corporation) équipé d'une caméra CCD (Princeton Instruments) refroidie à l'azote liquide en guise de détecteur. Pour les spectres d'excitation, la luminescence a été détectée par un photomultiplicateur HAMAMATSU R6358P PMT sur une gamme de longueur d'onde 150 - 320 nm. Les spectres d'excitation ont été enregistrés à l'aide d'un monochromateur inclus dans un montage McPherson 15° (résolution de 3,2 Å).

## **II. 4- Mesure des déclins de fluorescence**

Il s'agit d'enregistrer la courbe donnant la variation de l'intensité de fluorescence en fonction du temps. Les déclins de fluorescence sont enregistrés en utilisant le laser à colorant. Le signal fourni par le photomultiplicateur est transmis à un oscilloscope numérique LECROY de type 9310 A qui permet de mesurer des déclins sur une gamme de temps allant de 0,1  $\mu$ s à 1s. Cet appareil permet également de réaliser une acquisition sur un grand nombre de pulsation laser et la moyenne calculée permet d'améliorer le rapport signal sur bruit. Les résultats de l'acquisition sont ensuite traités à l'aide du logiciel ORIGIN 8 que nous avons également utilisé pour les spectres d'émission et d'excitation.

## **Annexe III**

# **Propriétés de luminescence des ions de terres rares**

### **III. 1- L'ion libre**

Pour pouvoir interpréter convenablement les divers phénomènes influençant les transitions électroniques des éléments lanthanidiques, on utilise un hamiltonien (noté H) satisfaisant à l'équation de Schrödinger :

$$H \Psi = E \Psi$$

Pour un atome libre à n électrons, l'hamiltonien H s'écrit :

$$H = -\frac{h^2}{2m} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + H_{so}$$

Le premier terme correspond à la somme des énergies cinétiques de chacun des électrons, le second terme est relatif à l'énergie potentielle des électrons autour du noyau et le dernier terme traduit la répulsion coulombienne correspondant à l'interaction entre paires d'électrons.

Pour des atomes complexes à n électrons, on utilise l'approximation du champ central pour simplifier l'hamiltonien H du système. Dans cette approximation, chaque électron évolue indépendamment autour du noyau et subit l'influence d'un champ central de symétrie sphérique correspondant au potentiel du noyau et au potentiel créé par tous les autres électrons. On appelle ce hamiltonien  $H_{CF}$ .

A partir de cette approximation, on peut définir un nouvel hamiltonien  $H_{RE}$  correspondant à la répulsion électrostatique (ou inter électronique). Ce hamiltonien sépare les différents termes  $^{2S+1}L$ . S et L sont les nombres quantiques respectivement de spin total et orbitaire total.

Pour finir, on doit aussi tenir compte des interactions magnétiques « spin-orbite ». Pour cela on fait intervenir un dernier terme  $H_{SO}$  correspondant au couplage entre les moments magnétiques dus au spin et au mouvement orbital électronique. L'effet de ce dernier



hamiltonien a pour conséquence de décomposer les termes en niveaux définis par  $^{2S+1}L_J$  où  $J$  est le nombre quantique total tel que  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . Chaque niveau est  $(2J + 1)$  fois dégénéré. Les  $(2J + 1)$  sous-niveaux sont séparés par l'effet du champ cristallin.

En conclusion, on peut considérer l'hamiltonien total  $H$  relatif à l'ion libre comme la somme de trois hamiltoniens :

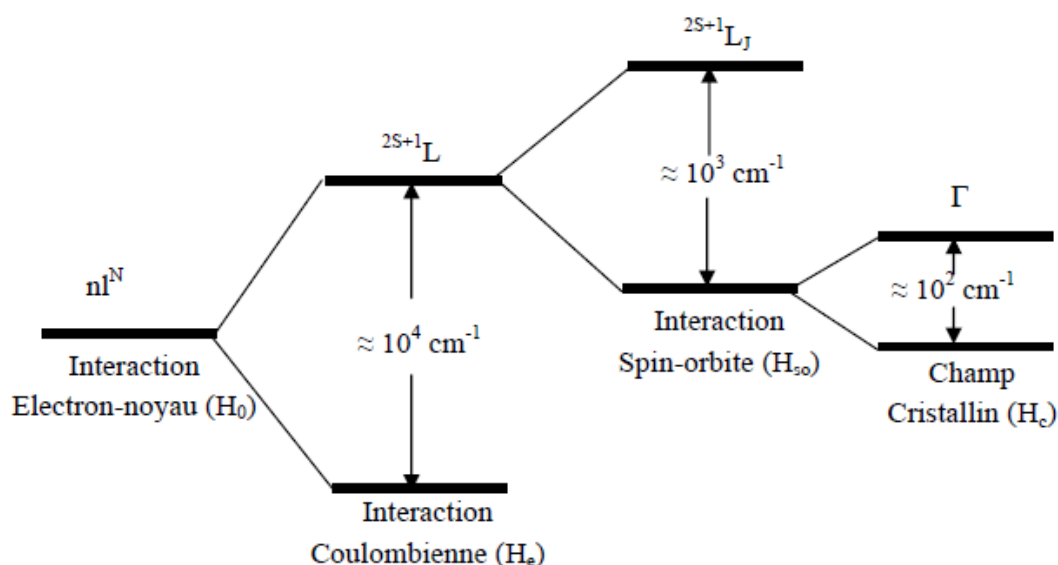
$$H = H_{CF} + H_{RE} + H_{SO}$$

### III. 2- L'ion dans son environnement chimique

#### III. 2. 1- Influence du champ cristallin

Lorsque l'ion lanthanidique est incorporé dans un cristal ou en présence d'un ligand organique, sa configuration électronique va être perturbée ; sa symétrie ne sera plus sphérique et correspondra à la symétrie du site ponctuel cristallographique occupé par l'atome. Dans ces conditions la dégénérescence des niveaux va être levée du fait de l'interaction de l'atome avec son environnement chimique, soit par l'effet du champ électrique (champ cristallin) si l'on considère le cation entouré par des charges négatives possédant une certaine symétrie, soit par l'effet des liaisons chimiques (champ des ligands) imposant des relations directionnelles préférentielles par rapport aux atomes voisins.

En considérant l'action du milieu cristallin comme une perturbation supplémentaire par rapport aux interactions précédemment décrites, on peut ajouter à l'hamiltonien du système un nouveau terme  $H_c$  (hamiltonien champ cristallin), ayant pour effet de séparer les  $2J + 1$  sous niveaux (souvent appelés niveaux Stark) associés à chaque niveau  $^{2S+1}L_J$ . Sur la figure III.1 on peut voir les différents niveaux électroniques de l'ion trivalent  $Ln^{3+}$  ainsi que l'effet des différentes composantes de l'hamiltonien du système sur la position et la dégénérescence de ces niveaux.



**Figure III-1:** Ordre de grandeur des principaux hamiltoniens intervenant dans la théorie des perturbations appliquée à la configuration  $4f^n$  de l'ion  $\text{Ln}^{3+}$

### III. 2. 2- Transitions entre niveaux - Règles de sélection

Les transitions radiatives entre niveaux électroniques sont dues à l'action d'un champ électromagnétique. L'opérateur associé à ce champ se décompose principalement en deux termes : un opérateur dipolaire électrique (DE) et un opérateur dipolaire magnétique (DM).

La plupart des transitions électroniques observées sont de nature DE. Elles sont cependant interdites entre états de même parité par la règle de Laporte. Toutes les transitions intraconfigurationnelles sont interdites par cette règle, seules des transitions entre configurations de parités différentes (par exemple  $4f^6 \rightarrow 4f^5 5d^1$  pour  $\text{Eu}^{3+}$ ) sont permises. S'ajoute à cette règle une seconde interdiction pour  $\Delta S \neq 0$  : toutes les transitions de longueurs d'ondes visibles dans  $\text{Eu}^{3+}$  sont par conséquent interdites. Toutefois, ces transitions intraconfigurationnelles de nature DE sont quand même observées, bien que beaucoup moins intenses que les transitions permises. Leur apparition est interprétée comme le résultat du mélange des fonctions d'ondes électroniques des configurations  $4f^n$  et  $4f^{n-1} 5d$  de parités opposées, provenant des termes impairs contenus dans l'hamiltonien de champ cristallin, de sorte que les états de l'ion  $\text{TR}^{3+}$  n'ont pas de parité définie. Pour une simple estimation du nombre de raies attendues dans un spectre, on peut considérer la seule configuration  $4f^n$  puisque le mélange ne modifie pas les propriétés de symétrie des niveaux. D'autre part, les

transitions intraconfigurationnelles sont permises à l'ordre dipolaire magnétique, puisque l'opérateur de transition correspondant est pair.

Les transitions permises à l'ordre dipolaire électrique (DE) vérifient aussi les règles de sélection suivantes :

$$|\Delta J| \leq 6 \text{ et si } J \text{ ou } J' = 0 \text{ alors } |\Delta J| = 2, 4, 6$$

La transition  $0 \leftrightarrow 0$  interdite est cependant permise dans les groupes de symétrie  $C_s$ ,  $C_n$  et  $C_{nv}$  car un mélange des états provoqué par la force champ cristallin lève cette interdiction.

Les autres règles sont:

- $\Delta S = 0$
- $\Delta l = \pm 1$  (règle de Laporte)
- $\Delta L \leq 6$

Les transitions dipolaires magnétiques sont beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques. Les règles de sélection pour un ion présent dans une matrice sont les mêmes que pour l'ion libre. Elles sont définies par:

- $\Delta l = 0$  (pas de changement de parité)
- $\Delta S = 0$
- $\Delta L = 0, \pm 1$
- $\Delta J = 0, \pm 1$  avec  $0 \leftrightarrow 0$  interdite

Ces règles de sélection ne sont pas strictes du fait des mélanges des états introduits par les hamiltoniens d'interaction spin-orbite (mélange en L et en S) et de champ cristallin (mélange en J).

A ces règles de sélection il faut ajouter l'effet de la symétrie du site ponctuel cristallographique occupé par l'ion dans le cristal. Cet effet a pour résultat de décomposer chaque transition d'émission en un certain nombre de raies. Des calculs théoriques, basés sur l'utilisation des tables de caractères, permettent ainsi de dénombrer précisément les raies d'émission correspondant aux transitions DE et DM.





## Résumé

Ce travail est consacré au développement de luminophores ultraphosphatés de formule  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{La}$  et  $\text{Y}$ ) activés par les ions  $\text{Eu}^{3+}$  et/ou  $\text{Tb}^{3+}$ , synthétisés par technique sol-gel sous forme de poudres. Les conditions opératoires optimales ont été déterminées, la caractérisation des intermédiaires de réaction et des matériaux finaux a été menée d'un point de vue structural (DRX, IR, Raman, RMN) ou morphologique (MEB, granulométrie laser). L'activation par une sonde fluorescente comme l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  a aussi permis d'affiner la caractérisation des matériaux en identifiant les signatures spectrales des centres émetteurs corrélativement à leur environnement cristallographique.

Une étude structurale a permis de caractériser les variétés monoclinique C2/c et orthorhombique Pnma de l'ultraphosphate d'yttrium  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  à partir des données de la diffraction X sur monocristal. Une étude cristalochimique approfondie des ultraphosphates de formule  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  a révélé l'existence des variétés monocliniques C2/c pour les ultraphosphates  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$  et  $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$  et invalidé l'existence de la variété orthorhombique Pnma pour les ultraphosphates de terres rares de plus grands rayons ioniques.

L'étude des propriétés de luminescence sous excitation VUV a montré que les matrices ultraphosphates étudiées, dopées en ions  $\text{Eu}^{3+}$ , répondent favorablement aux conditions requises pour être employées dans les dispositifs plasma. Dans la matrice au gadolinium, un processus de down-conversion est à l'origine du transfert d'énergie entre les ions  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  lorsque l'excitation est portée dans la bande d'absorption caractéristique de la matrice ultraphosphate.

**Mots clés:** Ultraphosphates, Sol-gel, Etude structurale, Terres rares, Luminescence

## Summary

This work deals with the development of polycrystalline Eu and/or Tb activated ultraphosphate luminophors of formula  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Y}$ ) synthesized by the sol-gel process. The experimental conditions have been optimized. The characterization of the intermediate and final materials has been carried out from the structural point of view using DRX, IR and Raman, NMR techniques and from the morphological point of view using both SEM and Laser granulometry. The use of  $\text{Eu}^{3+}$  as fluorescent probe allowed specifying the materials characterization by identifying the spectral signature of the emitting centers in relationships with their crystallographic environment.

Both monoclinic C2/c and orthorhombic Pnma polymorphs of  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  have been characterized using single-crystal XRD. An extended crystal chemical study of  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  ultraphosphate revealed the existence of a monoclinic C2/c form for both Eu and Gd members and invalidated the existence of the orthorhombic Pnma form of rare earths of greatest ionic radii. This apparent polymorph should be better described in the monoclinic P2<sub>1</sub>/c symmetry.

The study of the luminescence properties under VUV excitation of  $\text{Eu}^{3+}$  doped ultraphosphates showed that the requirement for using these matrices as plasma display panels are achieved. In the Gd matrix a process of down-conversion may induce an energy transfer between  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  ions when the excitation reaches the characteristic absorption band of the ultraphosphate matrix.

**Keys words:** Ultraphosphates, Sol-gel, Crystal structure, Rare earths, Luminescence